

**Neuartige *tert*-Butylhydrazin-basierte Ligandtemplate für
molekulare Metallkomplexe –
Potentielle Präkursoren für die MOCVD**

**Novel *tert*-Butylhydrazine Based Ligand Templates for Molecular Metal
Complexes – Potential Precursors for MOCVD**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

[Dr. rer. nat.]

Dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

David Grosse-Hagenbrock

aus Wiedenbrück

Marburg 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2013 bis Juni 2017 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Beim Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation eingereicht:

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung:

„Der AK Sundermeyer ist und bleibt mein Wohnzimmer!“

Für meine Eltern

Danksagung

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei PROF. DR. JÖRG SUNDERMEYER für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, in der ich dieses spannende Forschungsthema bearbeiten durfte, bedanken. Darüber hinaus danke ich ihm für die gute Betreuung und den großen Freiraum bei der Umsetzung eigener Ideen. PROF. DR. VON HÄNISCH danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Dr. ANNIKA FREY und Dr. WOLF SCHORN (UMICORE AG & Co. KG) danke ich für die gelungene Kooperation. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten MARCEL KÖSTER, CHRISTIAN RITTER, SUSI PULZ, IGOR MÜLLER, BERTRAM PETERS UND HENDRIK BORKOWSKI bedanken. CHRISTINA POGGEL, FABIAN SCHRÖDER, LARS FINGER, CHRISTIAN PRINZISKY, JULIUS KÖGEL, CORNELIA ERTMER und BRIGITTE BAYES danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. LARS FINGER danke ich zudem für das zügige Lösen der Kristallstrukturen. Allen Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilungen und Werkstätten danke ich für die hervorragende Arbeit.

Dem gesamten AK SUNDERMEYER danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich mich bei SILAS, NICKI und SUSI bedanken, dass der Bier-Kühlschrank (fast) immer aufgefüllt war. Explizit bedanke ich mich bei der Trauma-Gang, dem harten Kern und MARIUS für viele Katertage im Labor. Ein herzlicher Dank gilt auch all meinen WG-Mitbewohnern/innen, die es immer wieder geschickt verstanden mich mit FIFA und SKY SPORT News vom Forschen abzuhalten. Besonder möchte ich mich bei meinem Ex-Mitbewohner, Moinimitglied der ersten Stunde und bald Trinkkumpane auf Kinderspielplätzen JULIUS bedanken. Ein kräftiges Moini Allez geht zudem an alle Spieler, Mitglieder und Fans von Moini Marburg 2006, die den Verein in den letzten 11 Jahren unterstützt haben.

Last but not least möchte ich der hübschesten und witzigsten Person der Welt, meiner Freundin Miriam, danken, dass sie die Dissertation zur schönsten Zeit meines Lebens gemacht hat.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Neuartige *tert*-Butylhydrazin-basierte Ligandtemplate für molekulare Metallkomplexe –

Potentielle Präkursoren für die MOCVD

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation ist in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht worden und hat noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: David Grosse-Hagenbrock
Geburtsdatum: 28.01.1986
Geburtsort: Wiedenbrück
Staatsangehörigkeit: deutsch-österreichisch
Familienstand: ledig

Promotion:

2013 – 2017
Philipps-Universität Marburg
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
Anorganische Chemie

Hochschulstudium:

2005 – 2012
Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
12.2012
Diplom im Fach Chemie
Titel der Diplomarbeit: „Alkyle der Triele als Template für
Formazanido-Verbindungen und Alkylchloridometallatbasierte
Ionische Flüssigkeiten“.

Veröffentlichungen:

1. „Formazanido complexes of heavier group 13 elements aluminium, gallium, and indium“
W. Schorn, **D. Grosse-Hagenbrock**, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 1201.
2. „Method for producing alkyl-indium compounds and the use therefor“
J. Sundermeyer, A. Frey, W. Schorn, **D. Grosse-Hagenbrock**, R. Karch, A. Rivas-Nass, E. Woerner, A. Doppiu, WO 2014-EP67546, **2017**.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|---|
| Abb. | Abkürzung |
| AK | Arbeitskreis |
| bspw. | beispielsweise |
| ca. | circa |
| CAS | <i>Chemical Abstract Service</i> |
| CCDC | <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i> |
| chem. | Chemisch |
| CV | Cyclovoltametrie |
| CVD | <i>chemical vapour deposition</i> |
| d | days (Tage) |
| d. h. | das heißt |
| DCM | Dichlormethan |
| dmap | 4-(Dimethylamino)-pyridin |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EDX | energy-dispersive X-ray spectroscopy |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| Emi. | Emission |
| eq | equivalents (Äquivalente) |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| Et ₂ O | Diethylether |
| EtOH | Ethanol |
| evtl. | Eventuell |
| h | Stunden |

| | |
|---------------|---|
| HOMO | <i>highest occupied molecular orbital</i> |
| HRMS | <i>high-resolution mass spectrometry</i> |
| i. d. R. | in der Regel |
| <i>i</i> Prop | <i>Iso</i> -Propanol |
| IR | Infrarot |
| ITO | Indiumzinnoxid |
| Kap. | Kapitel |
| LED | <i>light-emitting diode</i> |
| LIFDI | Liquid Injection Field Desorption Ionization |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| max. | maximal |
| MeOH | Methanol |
| Mes | Mesitylgruppe |
| MO | Molekülorbital |
| MOCVD | <i>metal-organic chemical vapour deposition</i> |
| modif. | modifiziert |
| MS | <i>mass spectrometry</i> |
| NBO | <i>natural bond orbital</i> |
| NMR | <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| Np | Naphtyl |
| OLED | <i>organic light-emitting diode</i> |
| quant. | quantitativ |
| Ref. | Referenz |
| RT | Raumtemperatur |
| sog. | so genannter |

| | |
|-------------|--|
| SOMO | <i>Singly Occupied Molecular Orbital</i> |
| SS | stokes shift |
| Tab. | Tabelle |
| <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| TMA | Trimethylaluminium |
| TMG | Trimethylgallium |
| TMI | Trimethylindium |
| TMS | Trimethylsilyl |
| TMT | Trimethyltriazin |
| THF | Tetrahydrofuran |
| u. a. | unter anderem |
| UV | ultraviolett |
| UV-Vis | ultraviolet-visible |
| vgl. | vergleiche |
| <i>vs.</i> | <i>Versus</i> |
| wt% | Gewichtsprozent |
| XRD | Kristallstrukturanalyse |
| z. B. | zum Beispiel |

Verbindungsverzeichnis

Nachfolgende Liganden, Komplexe und Komplexsalze wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Wenn eine Verbindung erstmals in dieser Arbeit kristallstrukturanalytisch untersucht worden ist, ist dies an der Raute „#“ zu erkennen. Detailliertere Anmerkungen zu den synthetisierten Verbindungen sind im Kapitel 5 zu finden.

Kürzel der verschiedenen Verbindungen:

| | |
|---------------------|--|
| Hdbmf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylformazan |
| H ₂ dbmf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylformazan-Kation |
| dbmf | 1,5-Di- <i>tert</i> -Butyl-3-methylformazanat |
| H ₂ abh | <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butylhydrazid |
| Habh | <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butylhydrazid-Anion |
| dbmt | 2,3-Di- <i>tert</i> -butyl-5-methyltetrazolium-Kation |
| Htpf | 1,3,5-Tri-phenylformazan |
| tpf | 1,3,5-Tri-phenylformazanat |
| tpt | Tri-phenyltetrazolium-Kation |
| Hnacnac | β -Di-ketimin |
| nacnac | β -Di-ketiminat |
| H ₂ btaa | 1- <i>tert</i> -Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon |
| Hbtaa | 1- <i>tert</i> -Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon-Anion |
| H ₂ dbaa | 1,4-Di- <i>tert</i> -butylacetamidrazon |
| Hdbaa | 1,4-Di- <i>tert</i> -butylacetamidrazon-Anion |
| Hdbpf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-phenylformazan |
| dbpf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-phenylformazanat |
| H ₄ boda | <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-oxal-di-amidrazon |
| H ₂ boda | <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-oxal-di-amidrazon-di-Anion |
| boda | <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-oxal-di-amidrazon-tetra-Anion |
| H ₄ moda | <i>N,N'</i> -Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon |
| H ₂ moda | <i>N,N'</i> -Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon-di-Anion |
| Hmoda | <i>N,N'</i> -Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon-tri-Anion |
| moda | <i>N,N'</i> -Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon-tetra-Anion |
| Hdbf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butylformazan |
| dbf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butylformazanat |
| Hdbmaf | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-(<i>N,N</i> -di-methylamino)formazan |

Kapitel 3.1

| | | |
|--------------------|--|---|
| | | |
| Hdbmf 1 (#) | [MeAl(Habh) ₂] 2 (#) | 1,5-Di- <i>tert</i> -Butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid 3 (#) |

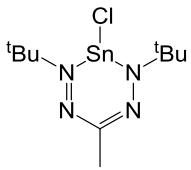
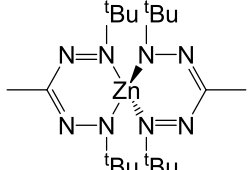
Kapitel 3.3

| |
|---|
| |
| [K(dbmf)(THF) ₂] 4 (#) |

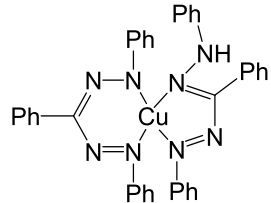
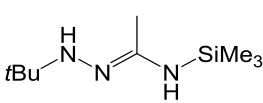
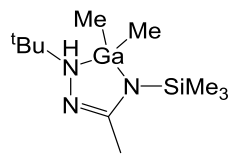
Kapitel 3.4

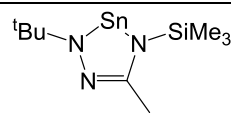
| | | | | |
|--|--|--|--------------------------------------|---|
| | | | | |
| [Me ₂ Al(dbmf)] 5 | [Me ₂ Ga(dbmf)] 6 (#) | [Me ₂ In(dbmf)] 7 | [F ₂ B(dbmf)] 8 | [Cl ₂ Ga(dbmf)] 10 |

| | | |
|---|--|--|
| | | |
| [Cl ₂ In(dbmf)] 11 (#) | 2- <i>tert</i> -Butyl-4-(GaCl ₃)-5-methyltetrazol 12 (#) | [GaCl ₄][H ₂ dbmf] 13 (#) |

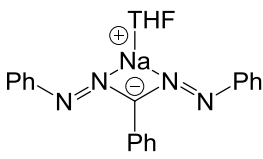
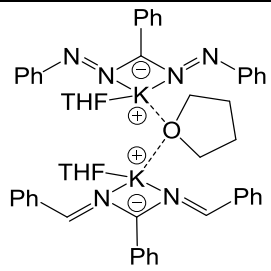
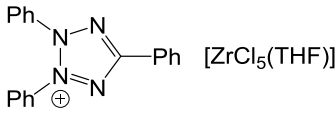
| | |
|---|---|
|  |  |
| [ClSn(dbmf)] 14 (#) | [Zn(dbmf) ₂] 15 (#) |

Kapitel 3.5

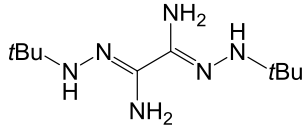
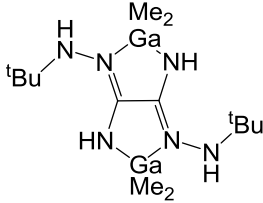
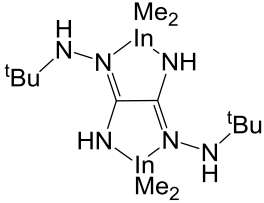
| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| [Cu(tpf)(Htpf)] 16 (#) | H ₂ btaa 17 | [Me ₂ Ga(Hbtaa)] 18 (#) |

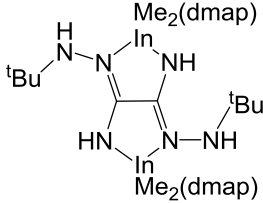
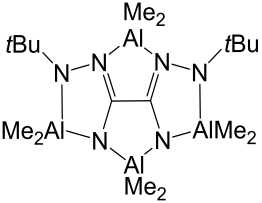
| |
|--|
|  |
| [Sn(btaa)] 19 |

Kapitel 3.6

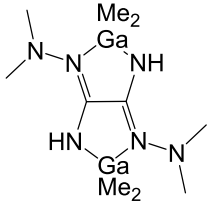
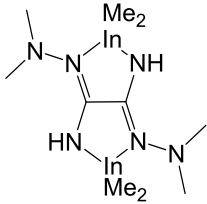
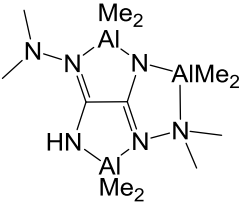
| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| [Na(tpf)(THF)] 20 | [K(tpf)(THF) _{1.5}] 21 | [tpt] ⁺ [ZrCl ₅ (THF)] ⁻ 22 (#) |

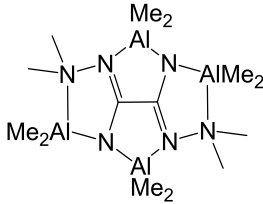
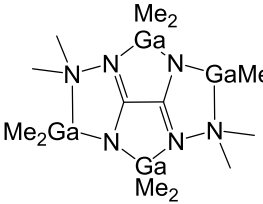
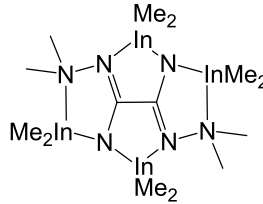
Kapitel 3.7

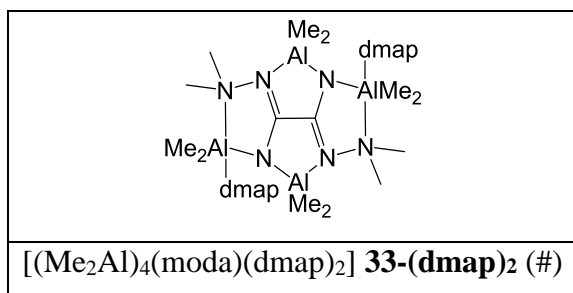
| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| H ₄ boda 23 (#) | [(Me ₂ Ga) ₂ (H ₂ boda)] 25 (#) | [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ boda)] 26 |

| | |
|--|--|
|  |  |
| [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ boda)(DMAP) ₂] 26-(DMAP)₂ (#) | [(Me ₂ Al) ₄ (boda)] 27 (#) |

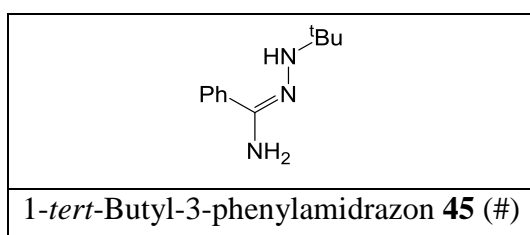
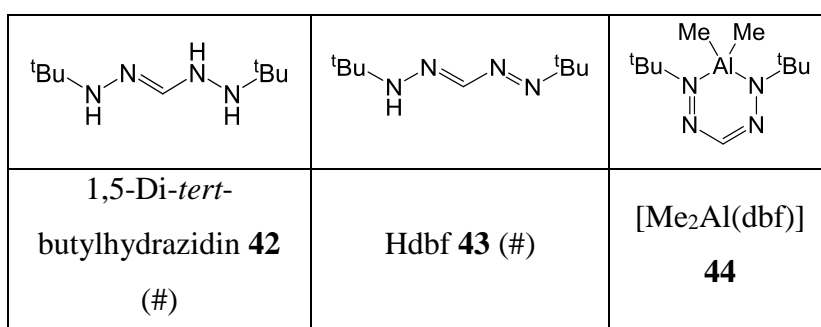
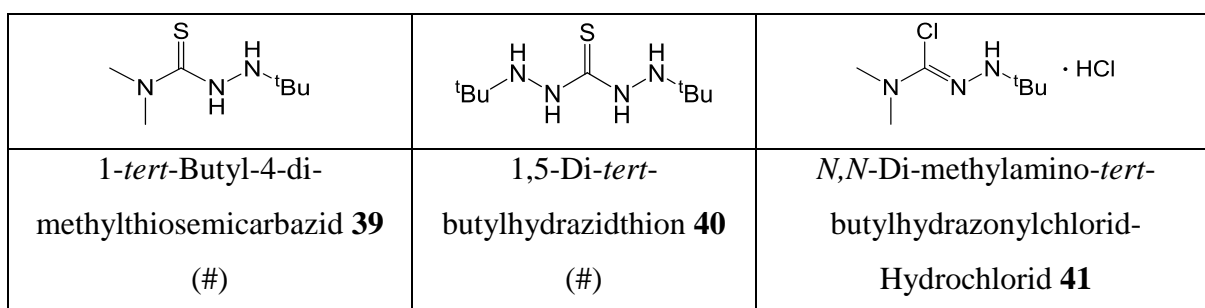
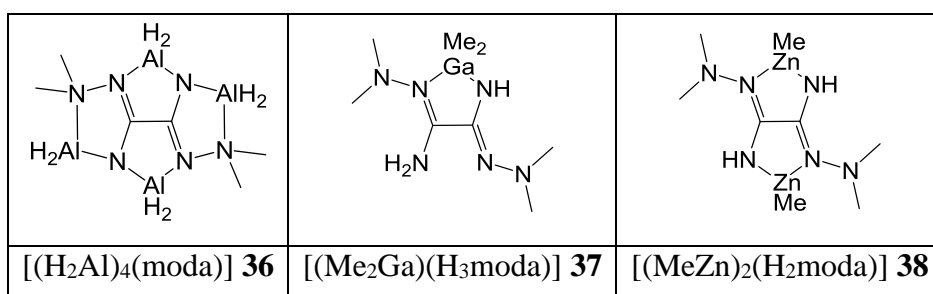
Kapitel 3.8

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| [(Me ₂ Ga) ₂ (H ₂ moda)] 30 | [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ moda)] 31 (#) | [(Me ₂ Al) ₃ (Hmoda)] 32 |

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| [(Me ₂ Al) ₄ (moda)] 33 | [(Me ₂ Ga) ₄ (moda)] 34 (#) | [(Me ₂ In) ₄ (moda)] 35 (#) |



Kapitel 5



Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Darstellung und Chemie der Formazane | 1 |
| 1.2. Formazane – Potenzielle Anwendungsgebiete | 9 |
| 1.2.1. Homogene Katalyse..... | 9 |
| 1.2.2. Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)..... | 13 |
| 1.2.3. Bor- und Zink-Formazanido-Komplexe und deren optische und elektrochemische Eigenschaften | 18 |
| 2. Motivation und Zielsetzung..... | 26 |
| 3. Ergebnisse und Diskussion | 31 |
| 3.1. Synthese und Komplexierung von 1,5-Di-<i>tert</i>-butyl-3-methylformazan | 31 |
| 3.1.1. Darstellung von <i>tert</i> -Butylhydrazin..... | 32 |
| 3.1.2. Schwachstellen der Hdbmf-Synthese | 33 |
| 3.1.3. Optimierung der Hdbmf-Synthese..... | 36 |
| 3.1.4. Fazit | 51 |
| 3.2. Oxidation von Hdbmf zu 2,3-Di-<i>tert</i>-butyl-5-methyltetrazolium-Salzen..... | 53 |
| 3.3. 1,5-Di-<i>tert</i>-butyl-3-methylformazan-Salze..... | 58 |
| 3.3.1. 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylformazan-Hydrochlorid..... | 58 |
| 3.3.2. [K(dbmf)(THF) ₂] 4..... | 58 |
| 3.4. dbmf-Komplexe | 61 |
| 3.4.1. Gruppe 13 | 62 |
| 3.4.2. [ClSn(dbmf)] 14 | 80 |
| 3.4.3. [Zn(dbmf) ₂] 15..... | 86 |
| 3.5. Alternative Ligand-Verbindungsklassen..... | 91 |
| 3.5.1. Fünfgliedrige Formzanido-Komplexe | 91 |
| 3.5.2. Amidrazon-Komplexe | 93 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.5.3. | Derivatisierung von 1- <i>tert</i> -Butyl-acetamidrazon..... | 94 |
| 3.5.4. | 1- <i>tert</i> -Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon (H ₂ btaa) 17 | 96 |
| 3.6. | Komplexierung von Triphenylformazan (Htpf) | 100 |
| 3.6.1. | Alkalimetallsalze | 100 |
| 3.6.2. | Halogenido-Komplexe..... | 103 |
| 3.7. | <i>N,N'</i>-Di-<i>tert</i>-butyl-oxal-di-amidrazon | 107 |
| 3.7.1. | Synthese..... | 107 |
| 3.7.2. | Komplexierung | 109 |
| 3.8. | <i>N,N'</i>-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon | 118 |
| 3.8.1. | Synthese..... | 118 |
| 3.8.2. | Komplexierung | 119 |
| 4. | Zusammenfassung | 128 |
| 4.1. | Allgemeine Zusammenfassung | 128 |
| 4.2. | General Summary | 136 |
| 5. | Experimenteller Teil | 143 |
| 5.1. | Allgemeine Arbeitsvorschriften..... | 143 |
| 5.2. | Analytik | 143 |
| 5.2.1. | Elementaranalyse..... | 143 |
| 5.2.2. | Kernresonanzspektroskopie..... | 143 |
| 5.2.3. | Infrarotspektroskopie..... | 146 |
| 5.2.4. | Massenspektrometrie | 146 |
| 5.2.5. | Kristallstrukturanalyse..... | 146 |
| 5.3. | Ausgangsverbindungen | 147 |
| 5.4. | Anmerkungen zur Synthese..... | 148 |
| 5.5. | Edukt-Synthese | 148 |
| 5.5.1. | Darstellung einer <i>tert</i> -Butylhydrazin-THF-Lösung..... | 148 |
| 5.5.2. | Darstellung von <i>tert</i> -Butylhypochlorid | 148 |

| | |
|--|------------|
| 5.6. Hdbmf 1 – Synthese und Komplexierung..... | 149 |
| 5.6.1. Synthese der Ausgangsverbindungen | 149 |
| 5.6.1.1. Darstellung von 1- <i>tert</i> -Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid | 149 |
| 5.6.1.2. Darstellung von <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butyl-hydrazin..... | 149 |
| 5.6.1.3. Darstellung von [Li(baa)]..... | 150 |
| 5.6.1.4. Darstellung von Tosylat- <i>tert</i> -butylamid | 151 |
| 5.6.2. Synthesestrategien zur Darstellung von 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid 3 | 151 |
| 5.6.2.1. Ausgehend von 1- <i>tert</i> -Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid | 151 |
| 5.6.2.2. Ausgehend von <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butyl-Hydrazid | 152 |
| 5.6.2.3. Ausgehend von Acetamidin-Hydrochlorid | 152 |
| 5.6.3. Synthesestrategien zur Darstellung von 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methyl-formazan 1 ... | 153 |
| 5.6.3.1. Ausgehend von Acetimidoethylester-Hydrochlorid | 153 |
| 5.6.3.2. Ausgehend von <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butyl-Hydrazid | 155 |
| 5.6.3.3. Ausgehend von 1- <i>tert</i> -Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid | 155 |
| 5.6.3.4. Ausgehend von Acetamidin-Hydrochlorid | 157 |
| 5.6.3.5. Ausgehend von 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid | 159 |
| 5.6.3.6. Ausgehend von TMT | 160 |
| 5.6.4. Oxidation von Hdbmf zum 2,3-Di- <i>tert</i> -butyl-5-methyltetrazol-Kation | 161 |
| 5.6.4.1. Oxidation mit Thionylchlorid (SOCl ₂) | 161 |
| 5.6.4.2. Oxidation mit Blei(IV)-acetat (Pb(OAc) ₄)..... | 161 |
| 5.6.4.3. Oxidation mit <i>tert</i> -Butylhypochlorid (^t BuOCl) | 162 |
| 5.6.4.4. Oxidation mit Salpetersäure (HNO ₃) | 162 |
| 5.6.5. Komplexierung von Hdbmf..... | 163 |
| 5.6.5.1. [K(dbmf)] 4 | 163 |
| 5.6.5.2. [Me ₂ Al(dbmf)] 5 | 163 |
| 5.6.5.3. [Me ₂ Ga(dbmf)] 6 | 164 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 5.6.5.4. | [Me ₂ In(dbmf)] 7 | 165 |
| 5.6.5.5. | [Ca(dbmf) ₂] | 166 |
| 5.6.5.6. | [Cl ₂ Ga(dbmf)] | 166 |
| 5.6.5.7. | [La(dbmf) ₃] | 167 |
| 5.6.6. | Umsetzung von [K(dbmf)] | 168 |
| 5.6.6.1. | [F ₂ B(dbmf)] 8..... | 168 |
| 5.6.6.2. | [Cl ₂ Al(dbmf)] 9..... | 169 |
| 5.6.6.3. | [Cl ₂ Ga(dbmf)] 10 | 169 |
| 5.6.6.4. | [Cl ₂ In(dbmf)] 11 | 170 |
| 5.6.6.5. | 2- <i>tert</i> -Butyl-4-(GaCl ₃)-5-methyltetrazol 12..... | 171 |
| 5.6.6.6. | [GaCl ₄][H ₂ dbmf] 13..... | 171 |
| 5.6.6.7. | [ClSn(dbmf)] 14..... | 172 |
| 5.6.6.8. | [Zn(dbmf) ₂] 15 | 173 |
| 5.6.6.9. | [Cl ₂ Ti(dbmf) ₂]..... | 173 |
| 5.6.6.10. | [Cu(dbmf)] | 174 |
| 5.6.7. | Darstellung von [H ₂ Ga(dbmf)] | 174 |
| 5.6.8. | Darstellung von [Sn(dbmf)] ₂ | 175 |
| 5.7. | Synthese und Komplexierung von H₂btaa 17 | 176 |
| 5.7.1. | Darstellung von H ₂ btaa 17..... | 176 |
| 5.7.2. | Komplexierung von H ₂ btaa | 176 |
| 5.7.2.1. | [Me ₂ Ga(Hbtaa)] 18 | 176 |
| 5.7.2.2. | [Sn(btaa)] 19 | 177 |
| 5.8. | Triphenylformazan (Htpf) – Komplexierung | 178 |
| 5.8.1. | Komplexierung von Htpf | 178 |
| 5.8.1.1. | [Na(tpf)(THF)] 20 | 178 |
| 5.8.1.2. | [K(tpf)(THF) _{1.5}] 21 | 179 |
| 5.8.2. | Umsetzung von [K(tpf)(THF) _{1.5}]..... | 180 |
| 5.8.2.1. | [tpt] ⁺ [ZrCl ₅ (THF)] ⁻ 22..... | 180 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 5.8.2.2. | [Cu(tpf)(Htpf)] 16 | 180 |
| 5.8.2.3. | [Cl ₂ Ga(tpf)] | 181 |
| 5.9. | Synthese und Komplexierung von <i>N,N'</i>-Di-<i>tert</i>-butyl-oxal-di-amidrazon | 182 |
| 5.9.1. | Darstellung von H ₄ boda 23..... | 182 |
| 5.9.2. | Komplexierung von H ₄ boda | 183 |
| 5.9.2.1. | [(Me ₂ Ga) ₂ (H ₂ boda)] 25 | 183 |
| 5.9.2.2. | [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ boda)] 26 | 184 |
| 5.9.2.3. | [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ boda)(dmap) ₂] 26-(dmap) ₂ | 184 |
| 5.9.2.4. | [(Me ₂ Al) ₂ (H ₂ boda)] + [(Me ₂ Al) ₄ (boda)] 27..... | 185 |
| 5.10. | Synthese und Komplexierung von <i>N,N'</i>-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon .. | 186 |
| 5.10.1. | Darstellung von H ₄ moda 28..... | 186 |
| 5.10.2. | Komplexierung von H ₄ moda | 187 |
| 5.10.2.1. | [(Me ₂ Ga) ₂ (H ₂ moda)] 30..... | 187 |
| 5.10.2.2. | [(Me ₂ In) ₂ (moda)] 31 | 187 |
| 5.10.2.3. | [(Me ₂ Al) ₃ (Hmoda)] 32..... | 188 |
| 5.10.2.4. | [(Me ₂ Al) ₄ (moda)] 33..... | 189 |
| 5.10.2.5. | [(Me ₂ Ga) ₄ (moda)] 34 | 190 |
| 5.10.2.6. | [(Me ₂ In) ₄ (moda)] 35 | 190 |
| 5.10.2.7. | [(Me ₂ Al) ₄ (moda)(dmap) ₂] 33-(dmap) ₂ | 191 |
| 5.10.2.8. | [(H ₂ Al) ₄ (moda)] 36 | 192 |
| 5.10.2.9. | [(Me ₂ Ga)(H ₃ moda)] 37 | 193 |
| 5.10.2.10. | [(MeZn) ₂ (H ₂ moda)] 38..... | 193 |
| 5.11. | 1,5-Di-<i>tert</i>-butyl-3-(<i>N,N</i>-di-methyl-amino)formazan (Hdbdmaf) – Synthese und Komplexierung..... | 194 |
| 5.11.1. | Synthese der Ausgangsverbindungen | 194 |
| 5.11.1.1. | <i>N,N</i> -di-methylacetamid-di-methylsulfat-Komplex | 194 |
| 5.11.1.2. | 1- <i>tert</i> -Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid | 195 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| 5.11.1.3. | <i>N,N</i> -Dimethylthioacetamide | 195 |
| 5.11.1.4. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butylhydrazidthion 40..... | 196 |
| 5.11.1.5. | <i>N,N</i> -Di-methylamino- <i>tert</i> -butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid 41 | 197 |
| 5.11.1.6. | Li[N ₂ H ₂ (^t Bu)] | 197 |
| 5.11.2. | Synthesestrategien für 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-(<i>N,N</i> -di-methylamino)hydrazidin..... | 198 |
| 5.11.2.1. | Ausgehend von 1- <i>tert</i> -Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid | 198 |
| 5.11.2.2. | Ausgehend von 1,5-Di- <i>tert</i> -butylhydrazidthion..... | 199 |
| 5.11.2.3. | Ausgehend von Di-chloromethylen-di-methyliminiumchlorid | 199 |
| 5.11.2.4. | Ausgehend von <i>N,N</i> -Di-methylamino- <i>tert</i> -butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid 200 | |
| 5.11.3. | Versuch der Darstellung von Hdbmaf | 201 |
| 5.11.4. | Versuch der Komplexierung von Hdbmaf | 201 |
| 5.11.4.1. | [K(dbmaf)] | 201 |
| 5.11.4.2. | [Me ₂ Al(dbmaf)] | 202 |
| 5.11.4.3. | [Me ₂ Ga(dbmaf)]..... | 203 |
| 5.11.4.4. | [Me ₂ In(dbmaf)] | 204 |
| 5.12. | 1,5-Di-<i>tert</i>-butylformazan (Hdbf) – Synthese und Komplexierung..... | 205 |
| 5.12.1. | Synthesestrategien für 1,5-Di- <i>tert</i> -butylhydrazidin 42 | 205 |
| 5.12.1.1. | Ausgehend von Orthoameisensäuretriethylester..... | 205 |
| 5.12.1.2. | Ausgehend von Formamidin-Hydrochlorid | 206 |
| 5.12.2. | Synthesestrategien für 1,5-Di- <i>tert</i> -butylformazan (Hdbf) 43 | 207 |
| 5.12.2.1. | Ausgehend von Formamidin-Hydrochlorid | 207 |
| 5.12.2.2. | Ausgehend von Triazin | 207 |
| 5.12.3. | Versuch der Komplexierung von Hdbf..... | 208 |
| 5.12.3.1. | [K(dbf)] | 208 |
| 5.12.3.2. | [Me ₂ Al(dbf)] 44 | 208 |
| 5.13. | Darstellung sonstiger, neuer Verbindungen..... | 209 |
| 5.13.1. | 2- <i>tert</i> -Butyl-5- <i>tert</i> -butylhydrazintriazol..... | 209 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 5.13.2. | <i>N-tert</i> -Butylacetamidin-Hydrochlorid | 209 |
| 5.13.3. | H ₂ dbaa..... | 210 |
| 5.13.4. | [Me ₂ Ga(Hdbaa)]..... | 210 |
| 5.13.5. | 1,3- <i>tert</i> -Butyl-acetamidrazon | 211 |
| 5.13.6. | 1,3,5-Trimethylformazan | 211 |
| 5.13.7. | 1- <i>tert</i> -Butyl-3-thiomethoxy-4-di-methylamidrazon-Hydroiodid..... | 212 |
| 5.13.8. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-thiomethoxyhydrazidin-Hydroiodid | 213 |
| 5.13.9. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-thiomethoxyformazan | 213 |
| 5.13.10. | 1- <i>tert</i> -Butyl-3-phenylamidrazon 45 | 214 |
| 5.13.11. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-phenylformazan (Hdbpf) | 214 |
| 5.13.12. | [Me ₂ Ga(dbpf)]..... | 215 |
| 5.13.13. | 2,6-Di-ethylphenylhydrazin-Hydrochlorid | 215 |
| 5.13.14. | 2,6-Di-ethylphenylhydrazone-Acetaldehyd | 216 |
| 5.13.15. | 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)-3-methylformazan..... | 217 |
| 5.13.16. | 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)formazan | 218 |
| 5.13.17. | (2,6-Di- <i>iso</i> -propyl)phenylhydrazin | 219 |
| 5.14. | Versuch der Komplexierung von Hdbmf | 220 |
| 5.14.1. | [Li(dbmf)] | 220 |
| 5.14.2. | [K(dbmf)] | 221 |
| 5.14.3. | [ClCa(dbmf)]..... | 222 |
| 5.14.4. | [H ₂ B(dbmf)] | 222 |
| 5.14.5. | [(NMe ₂) ₂ B(dbmf)]..... | 223 |
| 5.14.6. | [F ₂ B(dbmf)]..... | 223 |
| 5.14.7. | [H ₂ Al(dbmf)]..... | 224 |
| 5.14.8. | [Cl ₂ Al(dbmf)]..... | 224 |
| 5.14.9. | [H ₂ Ga(dbmf)] | 225 |
| 5.14.10. | [Cl ₂ In(dbmf)] | 226 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 5.14.11. | [Y(dbmf) ₃] | 226 |
| 5.14.12. | [Cl ₃ Ti(dbmf)] | 227 |
| 5.14.13. | [(CH ₂ TMS) ₃ Ti(dbmf)] | 227 |
| 5.14.14. | [(NMe ₂) ₃ Ti(dbmf)] | 228 |
| 5.14.15. | [Cl ₃ Zr(dbmf)] | 228 |
| 5.14.16. | [(CH ₂ TMS) ₂ Hf(dbmf) ₂] | 229 |
| 5.14.17. | [Cu(dbmf)] | 229 |
| 5.14.18. | [Zn(dbmf) ₂] | 230 |
| 5.15. | Versuch der Umsetzung von [K(dbmf)] | 231 |
| 5.15.1. | [ClCa(dbmf)] | 231 |
| 5.15.2. | [H ₂ B(dbmf)] | 231 |
| 5.15.3. | [H ₂ Al(dbmf)] | 232 |
| 5.15.4. | [H ₂ Ga(dbmf)] | 233 |
| 5.15.5. | [ClLa(dbmf) ₂] | 234 |
| 5.15.6. | [Cl ₂ Zr(dbmf) ₂] | 234 |
| 5.16. | Versuch der Komplexierung von Htpf | 235 |
| 5.16.1. | [K(tpf)] | 235 |
| 5.16.2. | [H ₂ Al(tpf)] | 235 |
| 5.16.3. | [H ₂ Ga(tpf)] | 236 |
| 5.16.4. | [(OAc) ₂ In(tpf)] | 237 |
| 5.16.5. | [Cl ₃ Ti(tpf)] | 237 |
| 5.16.6. | [Cl ₃ Zr(tpf)] | 238 |
| 5.17. | Versuch der Umsetzung von [K(tpf)(THF)_{1.5}] | 238 |
| 5.17.1. | [Cl ₂ Al(tpf)] | 238 |
| 5.17.2. | [Cl ₂ In(tpf)] | 239 |
| 5.17.3. | [TiCl ₅][tpt] | 240 |
| 6. | Kristallographischer Anhang | 241 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.1. | [MeAl(Habh) ₂] 2 | 241 |
| 6.2. | <i>N</i> -Acetyl- <i>N'</i> - <i>tert</i> -butylhydrazinium-Nitrat | 242 |
| 6.3. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid 3 | 243 |
| 6.4. | [K(dbmf)(THF) ₂] 4 | 244 |
| 6.5. | [Cl ₂ In(dbmf)] 11..... | 245 |
| 6.6. | 2- <i>tert</i> -Butyl-4-(GaCl ₃)-5-methyltetrazol 12 | 246 |
| 6.7. | [GaCl ₄][H ₂ dbmf] 13..... | 247 |
| 6.8. | [ClSn(dbmf)] 14 | 248 |
| 6.9. | [Zn(dbmf) ₂] 15..... | 249 |
| 6.10. | [Cu(tpf)(Htpf)] 16..... | 250 |
| 6.11. | [Me ₂ Ga(Hbtaa)] 18..... | 251 |
| 6.12. | [tpt] ⁺ [ZrCl ₅ (THF)] ⁻ 22 | 252 |
| 6.13. | H ₄ boda 23..... | 253 |
| 6.14. | [(Me ₂ Ga) ₂ (H ₂ boda)] 25 | 254 |
| 6.15. | [(Me ₂ In) ₂ (H ₂ boda)(dmap) ₂] 26-(dmap) ₂ | 255 |
| 6.16. | [(Me ₂ Al) ₄ (boda)] 27 | 256 |
| 6.17. | [(Me ₂ In) ₂ (moda)] 31 | 257 |
| 6.18. | [(Me ₂ Ga)(moda)] 34 | 258 |
| 6.19. | [(Me ₂ In) ₄ (moda)] 35 | 259 |
| 6.20. | [(Me ₂ Al) ₄ (moda)(dmap) ₂] 33-(dmap) ₂ | 260 |
| 6.21. | 1- <i>tert</i> -Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid 39..... | 261 |
| 6.22. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butylhydrazidthion 40 | 262 |
| 6.23. | 1,5-Di- <i>tert</i> -butylhydrazidin 42 | 263 |
| 6.24. | Hdbf 43..... | 264 |
| 6.25. | 1- <i>tert</i> -Butyl-3-phenylamidrazon 45 | 265 |
| 6.26. | 2- <i>tert</i> -Butyl-5- <i>tert</i> -butylhydrazinyltriazol | 266 |
| 6.27. | 4-(Di-methylamino)-6-(2,2-di-methylhydrazinyl)-triazin-2-carbonitril..... | 267 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| 7. Literaturverzeichnis..... | 268 |
|-------------------------------------|------------|

1. Einleitung

1.1. Darstellung und Chemie der Formazane

Bei Formazanen handelt es sich um Liganden, die als Grundgerüst die in Abbildung 1.1 gezeigte Struktur besitzen.

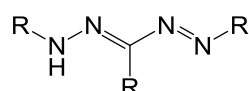
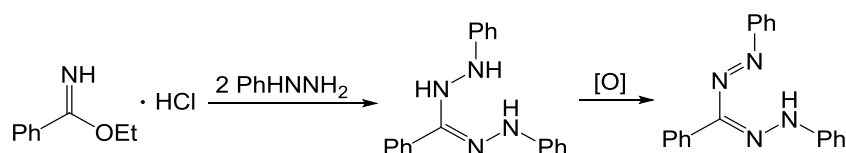


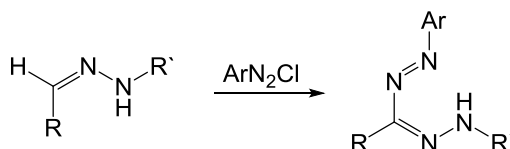
Abb. 1.1: Formazan-Grundgerüst.

Seit der erstmaligen Beschreibung von 1,3,5-Triphenylformazan (Htpf) 1884 durch PINNER wuchs das Interesse an der Synthese der Formazane stetig.^[1]

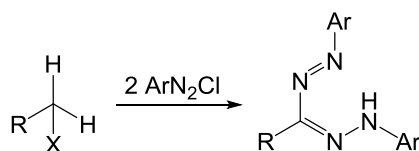


Schema 1.1: Erste dokumentierte Formazan-Synthese^[1] ([O] = Oxidation).

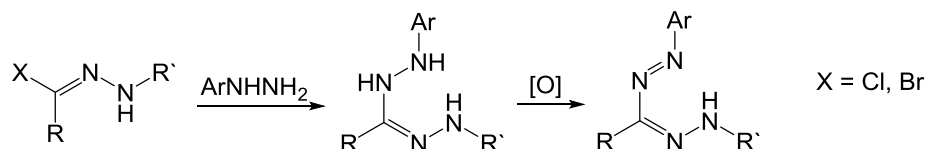
Der klassische Weg, der eher zufällig durch PINNER beobachteten Bildung eines Formazans (Schema 1.1) konnte sich aus ökonomischen Gründen nicht etablieren. Die Schemata 1.2-1.4 zeigen die drei gängigen Strategien zur labortechnischen Synthese von Formazanen.^[2]



Schema 1.2: Umsetzung eines Aldehydhydrazons mit einem Diazoniumsalz.

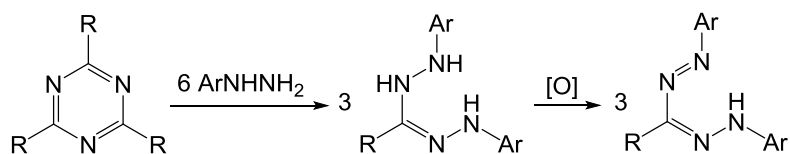


Schema 1.3: Umsetzung einer aktivierten Methylenverbindung mit zwei Äquivalenten Diazoniumsalz.

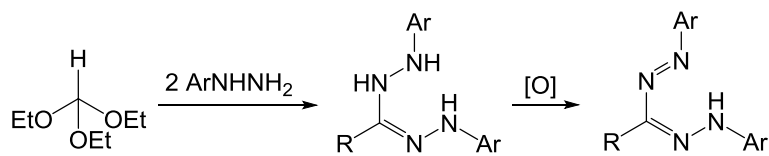


Schema 1.4: Umsetzung eines Hydrazonhalogenids mit einem Hydrazinderivat und anschließender Oxidation des Hydrazidins.

Dazu kommen zwei weniger bekannte Darstellungsmethoden wie die Umsetzung von Triazin mit sechs Äquivalenten Hydrazin (Schema 1.5) und der nukleophile Angriff zweier Moleküle Hydrazin am zentralen Kohlenstoffatom eines Orthoameisensäureesters (Schema 1.6).^{[3],[4]}



Schema 1.5: Umsetzung von Triazin mit sechs Äquivalenten eines Hydrazinderivats und anschließender Oxidation des Hydrazidins.^[4]



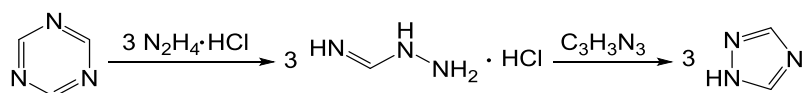
Schema 1.6: Umsetzung eines Orthoameisensäureesters mit zwei Äquivalenten Hydrazin und anschließender Oxidation des Hydrazidins.^[3]

Bei allen Synthesestrategien fällt auf, dass ausschließlich aromatisch-substituierte Diazoniumsalze bzw. Hydrazine eingesetzt wurden. Das liegt daran, dass aliphatisch-substituierte Diazoniumsalze zerfallen, während entsprechende Hydrazine durchaus stabil und in vielen Varianten kommerziell erhältlich sind. Erste Experimente, wie sich die Substituenten des Hydrazins auf die Darstellung von Formazanen auswirken, wurden von GRUNDMANN *et al.* durchgeführt. Ausgehend von Triazin testete er das Reaktionsverhalten zahlreicher substituierter Hydrazine und Hydrazinsalze. In Tabelle 1.1 sind zunächst die Produkte der Umsetzungen von *s*-Triazin mit verschiedenen substituierten Hydrazin-Hydrochlorid-Verbindungen dargestellt.^[5]

Tab. 1.1: Darstellung von 1,2,4-Triazole aus der Umsetzung von *s*-Triazin mit verschiedenen Hydrazin-Hydrochlorid-Derivaten.^[5]

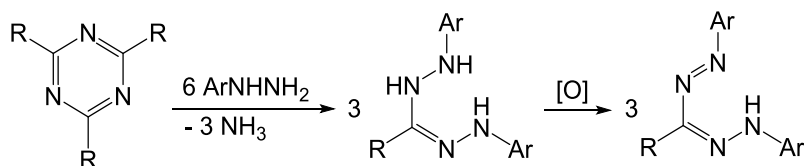
| Hydrazin-Hydrochlorid | Produkt |
|--|--|
| $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ | 1,2,4-Triazol |
| $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ | 1-Methyl-1,2,4-triazol |
| $\text{PhNHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ | 1-Phenyl-1,2,4-triazol |
| $(p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ | 1-(<i>p</i> -Nitrophenyl)-1,2,4-triazol |
| $(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ | 1-(<i>p</i> -Bromphenyl)-1,2,4-triazol |

Statt der erwarteten Hydrazidin- bzw. Formazan-Verbindungen wurden 1,2,4-Triazole über den in Schema 1.7 gezeigten Reaktionsweg erhalten.



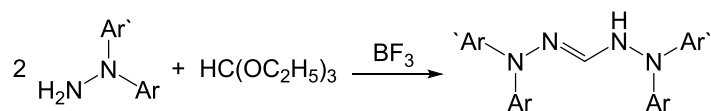
Schema 1.7: Exemplarischer Reaktionsverlauf einer Umsetzung von *s*-Triazin mit sechs Äquivalenten Hydrazin-Hydrochlorid.^[5]

Die gewünschten Hydrazidine und Formazane wurden nicht gebildet, da sich aufgrund des sauren Milieus zunächst das Amidrazon-Hydrochlorid bildet, welches zum Triazol weiterreagiert. Weiter konnte GRUNDMANN zeigen, dass für die Darstellung von Hydrazidinen bzw. Formazanen ausschließlich freie, einfach aromatisch-substituierte Hydrazine in Frage kommen. Dabei können die Substituenten am Triazin beliebig variiert werden, ohne dass die Umsetzung zum Formazan beeinträchtigt wird (Schema 1.8).



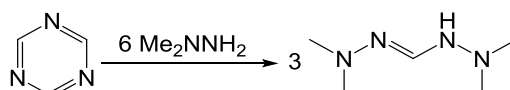
Schema 1.8: Darstellung eines 1,5-aryl-substituierten Formazans ausgehend von Triazin und sechs Äquivalenten eines monosubstituierten, aromatischen Hydrazinderivats.^[5]

Die Umsetzung des freien, unsubstituierten Hydrazins N_2H_4 verläuft sehr komplex und liefert ein Produktgemisch. Während 1,2-disubstituierte Hydrazine keine Reaktion mit Triazinen zeigen, bildet sich bei der Umsetzung mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin ausschließlich das Amidrazon.^[5] Wie NEUGEBAUER und TRISCHMANN 1966 zeigen konnten, liefert die Umsetzung von asymmetrischen 1,1-Diarylhydrazinen mit Orthoameisensäureester die gewünschten Hydrazidine (Schema 1.9).^[3]



Schema 1.9: Kondensation von Orthoameisensäureester mit 1,1-Diarylhydrazinen in Gegenwart von BF_3 führen zur Bildung von Hydrazidinen.^[3]

Das einzige alkylsubstituierte Hydrazin, das mit *s*-Triazin umgesetzt werden konnte, ist 1,1-Dimethylhydrazin. Als Reaktionsprodukt wird 1,1,4,4-Tetramethylformhydrazidin erhalten, welches keiner anschließenden Oxidation zum Formazan unterliegt (Schema 1.10).^[5]



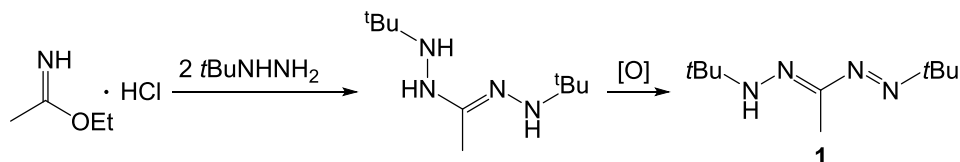
Schema 1.10: Synthese von N^1,N^1,N^4,N^4 -Tetramethylformhydrazidin aus *s*-Triazin und sechs Äquivalenten 1,1-Dimethylhydrazin.^[5]

Tabelle 1.2 fasst die Ergebnisse der von GRUNDMANN durchgeführten Synthesen der Hydrazine mit *s*-Triazin zusammen.

Tab. 1.2: Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Hydrazin-Derivate mit *s*-Triazin.^[3,5]

| Hydrazin | Produkt |
|------------------------------------|----------------|
| $\text{Ar}(\text{H})\text{NNH}_2$ | Formazan |
| N_2H_4 | Produktgemisch |
| RHNNHR | Keine Reaktion |
| $\text{Ph}(\text{Me})\text{NNH}_2$ | Amidrazon |
| Ar_2NNH_2 | Hydrazidin |
| Me_2NNH_2 | Hydrazidin |

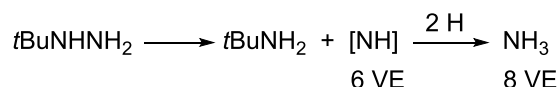
Dabei fällt auf, dass die Umsetzung mit einfach-alkylsubstituierten Hydrazinen nicht untersucht wurde. Erst 2012 konnte durch Umsetzung von *tert*-Butylhydrazin mit Acetimidoethylester-Hydrochlorid ein Formazan, das 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan (Hdbmf), dargestellt werden (Schema 1.11).^[6]



Schema 1.11: Darstellung von Hdbmf 1 aus Acetimidooethylester-Hydrochlorid und *tert*-Butylhydrazin.^[6]

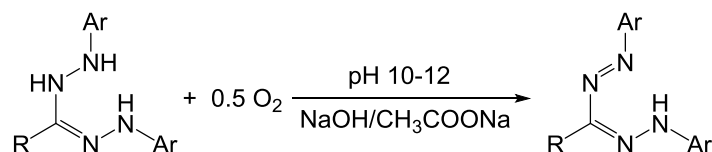
Bei Hdbmf ist hervorzuheben, dass sich an beiden terminalen Stickstoffatomen Alkylreste befinden. Hdbmf stellt somit das einzig bekannte, ausschließlich aliphatisch-substituierte Formazan dar.

Wie die oben gezeigten Synthesestrategien (Schema 1.1, 1.4, 1.5 und 1.6) zeichnet sich auch die Darstellung von Hdbmf durch die Bildung eines Hydrazidin-Intermediats aus. Diese Zwischenstufe konnte bisher weder isoliert noch strukturell charakterisiert werden. In den meisten Fällen reichen Spuren von Luft oder überschüssigem Hydrazin, das unter Zersetzung ebenfalls als Oxidationsmittel fungieren kann (Schema 1.12), aus, um eine Oxidation des Hydrazidins zum Formazan zu ermöglichen.



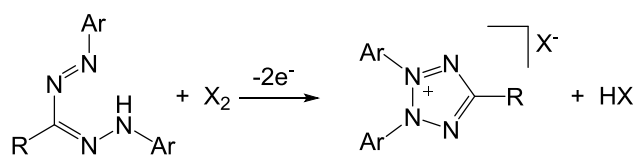
Schema 1.12: Denkbare Bildung eines hochreaktiven Oxidationsmittels unter Zersetzung von *tert*-Butylhydrazin.

Zudem konnte in der eigenen Diplomarbeit gezeigt werden, dass die Oxidation im basischen Milieu begünstigt abläuft (Schema 1.13).



Schema 1.13: Oxidation eines Hydrazidins zum Formazan.

Durch weitere Oxidation der Formazane gelangt man zu Tetrazolkationen (Schema 1.14).



Schema 1.14: Schematische zwei-Elektronen-Oxidation eines Formazans.

Um den stabilen Formazanen zwei Elektronen zu entziehen, bedarf es stärkerer Oxidationsmittel als Luft. In der Literatur sind für die Oxidation von Triphenylformazan (Htpf) zahlreiche Oxidationsmittel genannt (Tab. 1.3).

Tab. 1.3: Für die Darstellung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid verwendete Oxidationsmittel (n.g. = nicht genannt).

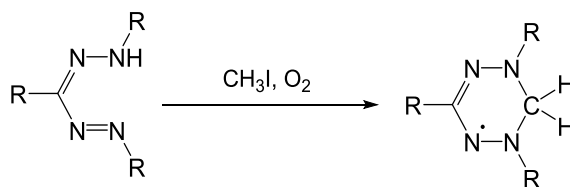
| Oxidationsmittel | Ausbeute [%] |
|-----------------------------------|--------------|
| $\text{SOCl}_2^{[7]}$ | n.g. |
| $\text{KMnO}_4^{[8]}$ | n.g. |
| $t\text{BuOCl}^{[9]}$ | 60.0 |
| $\text{Pb}(\text{OAc})_4^{[10]}$ | 57.7 |
| Isoamylnitrit ^[11] | 40.0 |
| Chlorbenzotriazol ^[12] | n.g. |
| $\text{HNO}_3^{[13]}$ | 62.0 |

Auch die Rückreaktion ist möglich, wodurch ein weiterer Zugang zur Verbindungsklasse der Formazane gegeben ist (Schema 1.15).^[14–17]



Schema 1.15: Zwei-Elektronen-Reduktion eines Tetrazoliumkations.

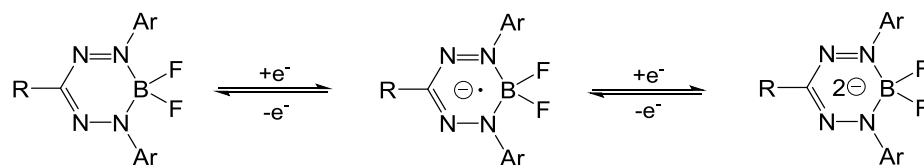
Ein weiteres interessantes Redoxverhalten wurde 1964 von KUHN *et al.* beobachtet. Die *N*-Methylierung von Formazanen und anschließende Oxidation führt zur Bildung sogenannter Verdazyle (Schema 1.16). Dabei handelt es sich um luft- und wasserstabile organische Radikale, die isoliert und zersetzungsfrei über Monate gelagert werden können.



Schema 1.16: Darstellung eines Verdazyls durch Alkylierung und Oxidation eines Formazans.^[18]

In jüngster Zeit konnten die Gruppen um HICKS und OTTEN herausfinden, dass die Stabilität dieser stickstoffreichen Radikale auch bei isoelektronischen Borkomplexen und deren

Borverdazyl-Radikalanionen gegeben ist.^[19,20] Die Gruppe um GILROY konnte zudem zeigen, dass die Borkomplexe sogar ein weiteres Mal zum Dianion reduziert werden können.^[21]

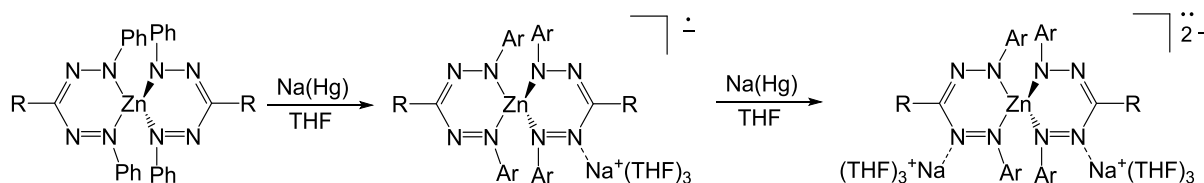


Ar = Ph, *p*-Tol, C₆F₅, Mes, *p*-CN-Ph, *p*-OMe-Ph

R = Ph, *p*-Tol, C₆F₅, Mes, CN

Schema 1.17: Redoxaktive Bor-Formazanido-Komplexe.^[19–21]

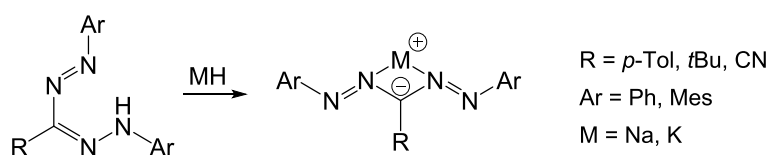
Im Kontrast zu den in Schema 1.17 dargestellten Hauptgruppen-Komplexen hat die Koordinationschemie der Formazane und anionischen Formazanido-Liganden gegenüber Übergangsmetallen eine langjährige Tradition. Die Pionierarbeit wurde dabei von BAMBERGER *et al.* geleistet.^[22] Seit Kurzem rückt die Übergangsmetallchemie wieder in den Fokus der Forschung, da sich herausgestellt hat, dass Formazanliganden Aza-Analoga der prominenten β -Diketiminato-Liganden sind.^[23,24] Im Gegensatz zu den β -Diketiminato-Liganden können die *non-innocent* Formazanidoliganden jedoch komplexstabilisiert zum Radiaklanion und sogar zum Dianion reduziert werden.^[25] Die Eigenschaft der Formazane negative Ladungen zu stabilisieren ist in Schema 1.18 am Beispiel eines Bis-formazanido-Zinkkomplexes gezeigt.



R = *p*-Tol, *t*Bu

Schema 1.18: Redoxaktive Zink-Formazanido-Komplexe.^[25]

Neben den oben beschriebenen Borverbindungen finden Hauptgruppen-Formazanido-Komplexe bis heute nur vereinzelt Erwähnung. Ein Beispiel stellen die erst kürzlich strukturell charakterisierten Alkalimetall-Formazanide von OTTEN *et al.* dar (Schema 1.19).^[26]



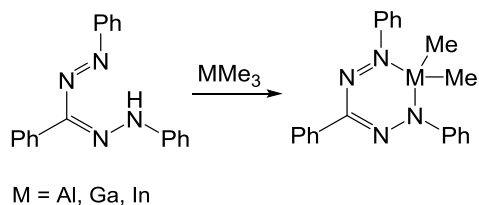
R = *p*-Tol, *t*Bu, CN

Ar = Ph, Mes

M = Na, K

Schema 1.19: Synthese von Alkalimetall-Formazanido-Salzen.^[26]

Ausschlaggebend für die Auseinandersetzung mit den in dieser Arbeit dargestellten Formazanidokomplexen war die erstmals erfolgreiche Umsetzung der Gruppe-13-Metallorganyle Trimethylaluminium, Trimethylgallium und Trimethylindium zu den entsprechenden Methyl-Formazanido-Komplexen (Schema 1.20),^[27] wie im Abschnitt „Motivation und Zielsetzung“ näher erläutert wird.



Schema 1.20: Darstellung von Gruppe-13-Formazanido-Komplexen.^[27]

1.2. Formazane – Potenzielle Anwendungsgebiete

1.2.1. Homogene Katalyse

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem auf die Synthese heterozyklischer Metall-Formazanido-Komplexe eingegangen. Die Komplexierung der Formazane ist besonders aufgrund der strukturellen und elektronischen Verwandtschaft zu den bekannten β -Diketiminato-Liganden von Interesse. Trotz dieser Übereinstimmungen werden Formazanidokomplexe bis heute nicht in klassischen Anwendungsgebieten der β -Diketiminato-Komplexe, wie der Olefinpolymerisation oder der Halbleiterbeschichtung, eingesetzt. Die Attraktivität der β -Diketiminato-Liganden hat seit 1960 aufgrund der strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit zum Cyclopentadienylanion, der einfachen Darstellung aus kommerziell erhältlichen Edukten, sowie die einfache Modifizierung der sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variieren der Substituenten am Ligandrückgrat deutlich zugenommen.^[23,28–40] Bis heute konnten zahlreiche Gruppe-4- β -Diketiminato-Komplexe synthetisiert und als Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation eingesetzt werden.^[23] Aufgrund der flexiblen Bindungsordnung der β -Diketimate sind sowohl mono- und di-substituierte als auch heteroleptische Cyclopentadienyl[β -diketimin]-Komplexe als Katalysatoren einsetzbar.^[41]

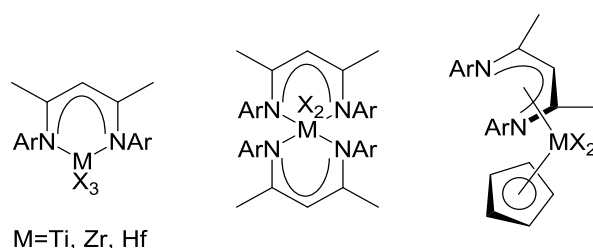


Abb. 1.2: Bindungsmodifikationen der Gruppe-4- β -Diketiminat-Komplexe.^[41]

Obwohl die katalytische Aktivität der Gruppe-4-Formazanido-Komplexe als sehr vielversprechend einzuschätzen ist, sind Umsetzungen von Formazanen mit Gruppe-4-Metallorganen nicht bekannt. Besonders vielversprechend wäre die Darstellung eines monosubstituierten Chlorido-Zirkonium-Komplexes aus dem alkylsubstituierten Formazan Hdbmf (Abb. 1.3), da die Gruppen um NOVAK^[42], LIU^[43], und XIE^[44] herausfinden konnten, dass Trichlorido-Komplexe mit aliphatisch-substituierten β -Diketiminat-Liganden höhere katalytische Aktivität zeigen als entsprechende Verbindungen mit einem aromatisch-substituierten β -Diketiminat-Ligand.

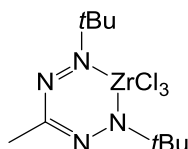


Abb. 1.3: Zielverbindung eines Formazanido-chlorido-Zirkonium-Komplexes.

Neben den Halogenido-Gruppe-4- β -Diketiminat-Komplexen werden auch entsprechende Gruppe-13-Komplexe aufgrund ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften als Katalysatoren in Olefinpolymerisationen eingesetzt (Abb. 1.4).^[45,46]

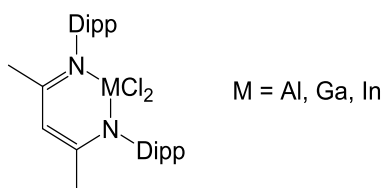
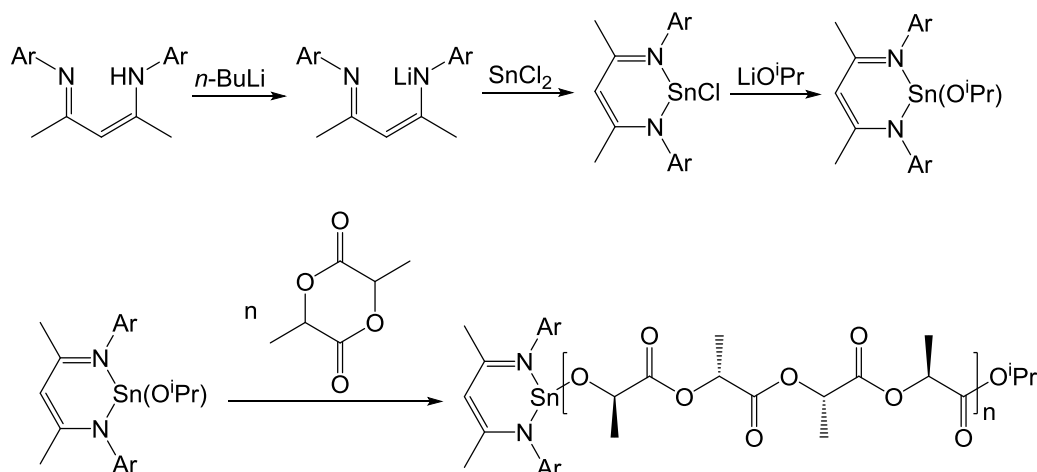


Abb. 1.4: Beispiel eines Gruppe-13- β -Diketiminat-Komplexes.^[47]

Auch Zinn(II)-Halogenide bilden mit dem β -Diketiminat-Ligand eine Klasse von divalenten, *singlesite*-Metallkatalysatoren, die in der großtechnischen Produktion von Polylactid (PLA) und dessen Copolymeren einsetzbar sind. Zur Zeit wird PLA industriell durch eine Zinn(II)-Carboxylat-katalysierte Ringöffnungs-Polymerisation von (*S,S*)-Lactid (LA) hergestellt. Als Katalysator wird bspw. Bis(2-ethylhexyl)zinn(II) (SnOct_2)^[48–52] eingesetzt, wobei der Initiator eine Zinn(II)-Alkoxid-Spezies ist, welche *in situ* aus SnOct_2 und Alkohol-Additiven gebildet wird.^[49,50,53,54] Die aktive Spezies in Laktid-Polymerisationen ist demnach $\text{Sn}(\text{OBU}^n)_2$.^[55,56]

Aufgrund der Wichtigkeit divalenter Zinnkatalysatoren stellte die Gruppe um GIBSON Untersuchungen an, einen *single-site* Zinn(II)-Initiator zu synthetisieren, der in der Lage ist, Lactid unter milden Bedingungen und auf kontrollierbare Weise zu polymerisieren, um so die Synthese von Polylactiden zu verbessern. Die Synthese des Zinn(II)-Katalysators und die anschließende Polymerisation von *rac*-LA zu heterotaktischer PLA sind im folgenden Reaktionsschema dargestellt.^[57]



Schema 1.21: Synthese und katalytische Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Monoalkoxid-Zinn(II)- β -Diketiminat-Komplex.^[57]

Neben ihrem katalytischen Potential wurden β -Diketiminat-Chloro-Zinn(II)-Komplexe auch aufgrund besonderer struktureller und elektrostatischer Eigenschaften untersucht. So konnte die Gruppe um KHARISOV *et al.* durch strukturelle Untersuchungen der Verbindung $[N,N'$ -Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-diiminato]Zinn(II)-Chlorid feststellen, dass der 6-Ring eine *twist-boat*-Konformation einnimmt. Dies ist auf die sterische Abstoßung zwischen den *tert*-Butyl- und den Aryl-Gruppen zurückzuführen.^[58]

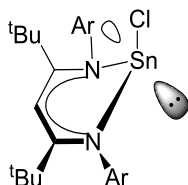


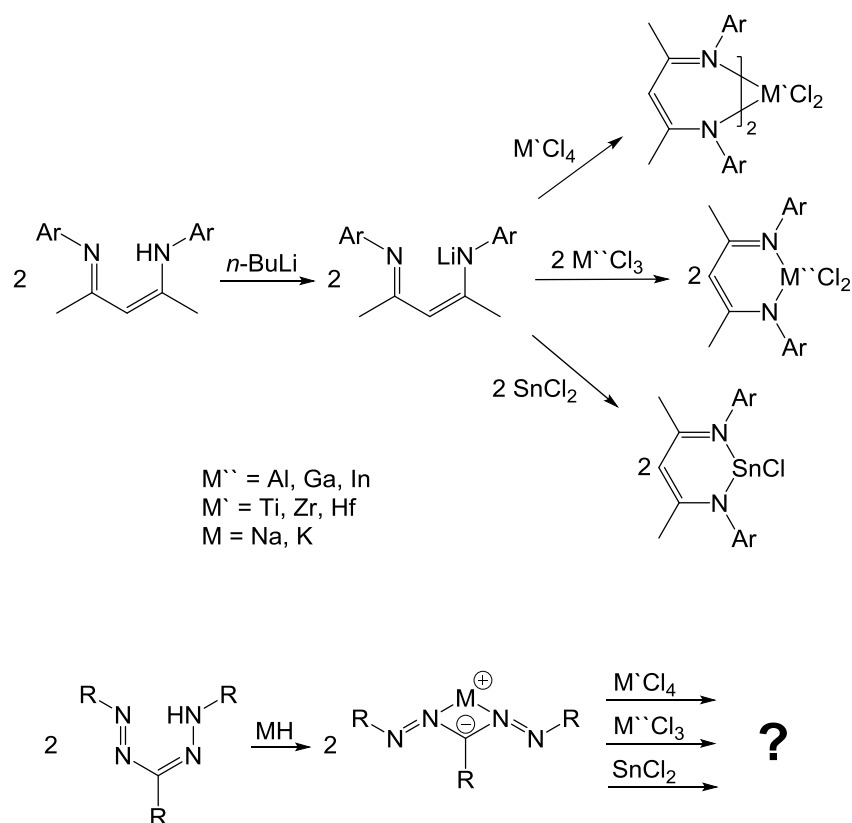
Abb. 1.5: Ringfaltung eines β -Diketiminato-Zinn(II)-Chlorido-Komplexes.^[58]

DFT-Rechnungen ergaben jedoch, dass das Zinnkation unabhängig von den Substituenten (ausschließlich Protonen am Ligandring) immer außerhalb der Ring-Ebene liegt, was zur Diskussion neuer Hypothesen für die ungewöhnliche Ringfaltung führte. Letztendlich konnte mit Hilfe der *Natural Energy Decomposition Analysis* (NEDA) herausgefunden werden, dass ein Zusammenspiel aus Elektrostatik und elektronischen Austausch-Effekten für die gefaltete Struktur verantwortlich ist. Dabei wird das Metall durch elektronischen Austausch aus der Ebene gedrückt und durch Elektrostatik in die Ebene gezogen.^[59]

Aufgrund der strukturellen Ausnahmestellung und der Anwendung als Initiator in der *rac*-Lactid-Polymerisation könnte der von den elektronischen Eigenschaften her ähnliche Formazanido-Ligand eine interessante Alternative zum bewährten β -Diketiminato-Liganden darstellen. Im Hinblick auf neue sterische und elektronische Eigenschaften der Komplexe

könnten so Polymerisationsrate, Molekulargewicht sowie Taktizität der Polylactide optimiert werden. Da jedoch die Chemie der Hauptgruppen-Formazanido-Komplexe nahezu unerforscht ist, sind auch die entsprechenden Zinn(II)-Komplexe bisher nicht literaturbekannt.

Dass die Umsetzung bisher nicht gelingen konnte, könnte an der Darstellungsweise der β -Diketiminat-Halogenido-Komplexe liegen. Für gewöhnlich werden zwei Äquivalente eines β -Diketiminat-Lithiumkomplexes unter Salzeliminierung mit dem entsprechenden Metallhalogenid umgesetzt. Erst 2014 wurde die erstmalige Darstellung eines Alkali-Formazanido-Komplexes beschrieben.^[26] Dies könnte erklären, wieso bis dahin Salzmetathesen für die Darstellung von Formazanidokomplexen keine Rolle spielten. Durch den Zugang zu den Alkali-Formazanido-Salzen ergeben sich somit Perspektiven für die Darstellung zahlreicher neuartiger Gruppe-4/13/14-Verbindungen (Schema 1.22).



Schema 1.22: Wissenschaftliche und großtechnische Anwendungsgebiete der β -Ketiminat-Liganden (oben); noch nicht untersuchte, potentielle Einsatzgebiete der Formazan-Liganden (unten).

Um die in Schema 1.22 dargestellten Salzmetathesen durchzuführen, stellte primär die Darstellung neuartiger Alkali-Formazanido-Salze, besonders der Lithiumsalze, einen Schwerpunkt dieser Doktorarbeit dar.

1.2.2. Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Ein weiteres Einsatzgebiet der β -Diketiminat-Gruppe-4-Komplexe liegt in der Oberflächenbeschichtung. Besonders die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung ist ein etabliertes Verfahren für die Bildung dünner Filme aus Gruppe-4-Metallnitriden. TiN und ZrN sind wichtige Bestandteile der im folgenden benannten Anwendungen: Harte Schutzschichten;^[60–64] Diffusionsbarrieren in integrierten Schaltkreisen;^[65,66] Gate-Materialien;^[67] Dünn-Film-Thermistoren;^[68] Josephson-Kontakte;^[69] *decorative optical coatings*.^[70] Einer der wichtigsten, metallorganischen Präkursoren sind die Tetrakis-di-alkylamide ($M(NR_2)_4$), $M = Ti, Zr, Hf$,^[71] welche hochflüchtig und thermisch stabil, dafür aber sehr empfindlich gegenüber Luft sind. Unter Einsatz des entsprechenden Zirkonium-Präkursors in Kombination mit Ammoniak können durch thermische CVD-Prozesse hochreine Zr_3N_4 -Filme erhalten werden. Um die hohe Wasser- und Luft-Affinität der Tetrakis(di-alkylamid)-Zirkonium-Präkursoren zu umgehen, wurde der Fokus der Forschung vermehrt auf Präkursoren mit höherer Koordinationszahl gelegt.^[72]

Zweizählige Liganden wie die β -Diketimate eignen sich dazu besonders, da sie mit Dialkylamido-Liganden kombiniert werden können, um so Verbindungen mit höherer Koordinationszahl als vier zu bilden. Zudem sind die Ausgangsmaterialien kostengünstig und können auf einfachem Weg und in hohen Ausbeuten zu den gewünschten β -Diketiminat-Komplexen umgesetzt werden. Hier zeichnen sich die bisher eingesetzten Titan- und Zirkonium-Komplexe fast ausschließlich durch Arylsubstituenten aus. Seit der erstmaligen Dokumentation eines Zirkoniumkomplexes mit einem Alkylsubstituenten am Imidostickstoff^[42] stieg das Interesse an der Darstellung alkylsubstituierter Komplexe,^[72] da die Flüchtigkeit aufgrund des geringeren Molekulargewichts deutlich gesteigert werden kann.

Neben den Gruppe-4-Elementen werden auch die Elemente der Gruppe 13 verstärkt in der Oberflächenbeschichtung eingesetzt. Im Hinblick auf das steigende Interesse, Gruppe-13-Verbindungen als flüchtige Präkursoren für die Synthese von III/V-Halbleitern einzusetzen, liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit in der Umsetzung von Formazanen mit metallorganischen Präkursoren der Gruppe 13, im Speziellen von Aluminium, Gallium und Indium. Bisher wurde der Fokus der Aufmerksamkeit bei den Gruppe-13/15-Halbleitern hauptsächlich auf Phosphid- und Arsenidderivate gelegt. Dennoch steigt die Nachfrage nach

Nitriden, im Speziellen Galliumnitrid (GaN). Aufgrund der großen Bandlücke von 3.39 eV ist es als blauer Emittor in LEDs einsetzbar.

Die erste strukturelle Charakterisierung eines sauerstofffreien, heterozyklischen Amidrazonato-Gallium-Komplexes erfolgte 1980 durch WEIDLEIN et al..^[73]

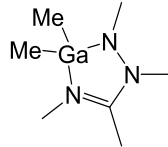


Abb. 1.6: Erster strukturell charakterisierter Gallium-Amidrazon-Komplex.^[73]

Während die Darstellung und Untersuchung der Verbindung ausschließlich der Grundlagenforschung diente, wurden die im Folgenden gezeigten Gallium-Amidin-Komplexe bereits gezielt für CVD-Anwendungen hergestellt.

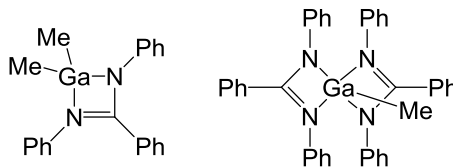


Abb. 1.7: Strukturell charakterisierte Gallium-Amidin-Komplexe.^[74]

Bei 500-600 °C unter Stickstoffatmosphäre konnte aus den Amidin-Verbindungen ein graues Pulver gewonnen werden, welches durch Einkristallstrukturanalyse, EDX-Messungen und Elektronenmikroskopie als GaN identifiziert werden konnte. Gleichzeitig wurden jedoch zahlreiche Kontaminierungen von Kohlenstoff und Galliumoxiden nachgewiesen. Zudem ist der durch thermogravimetrische Messungen ermittelte Start der Zersetzung (250 °C) vergleichsweise hoch, was auf den durch die schweren Phenylgruppen niedrigen Dampfdruck der Verbindungen zurückzuführen ist.^[74] Anders verhält es sich mit den, von DiLABIO und BARRY synthetisierten, Aluminium-Komplexen, die sich ausschließlich durch aliphatische Substituenten auszeichnen.^[75]

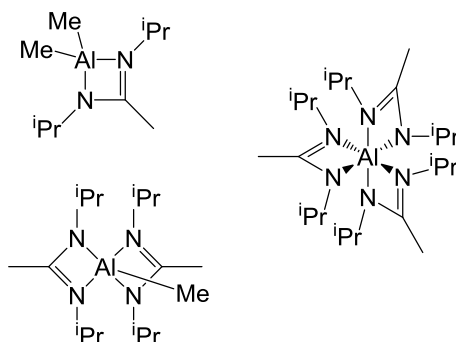


Abb. 1.8: Leicht flüchtige Amidinat-Aluminium-Komplexe.^[75]

Besonders der trisubstituierte Amidinat-Komplex ist durch die nichtvorhandenen Al-C-Bindungen für die Bildung von Gruppe-13/15-Schichten geeignet. Der sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen führt zudem dazu, dass Oligomerisierungen unterbunden werden und der Metallazyklus vor nukleophilen Angriffen geschützt ist. Gleichzeitig haben *iso*-Propylsubstituenten aber den Nachteil, dass Eliminierungen und damit unerwünschte Folgereaktionen eintreten könnten.

Deutlich inerte ist der von TAYLOR *et al.* dargestellte *tert*-butylsubstituierte Formamidinatligand, der zudem einen hohen Anspruch aufweist, um den Komplex ausreichend zu stabilisieren (Abb. 1.9).^[76]

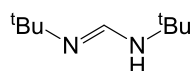
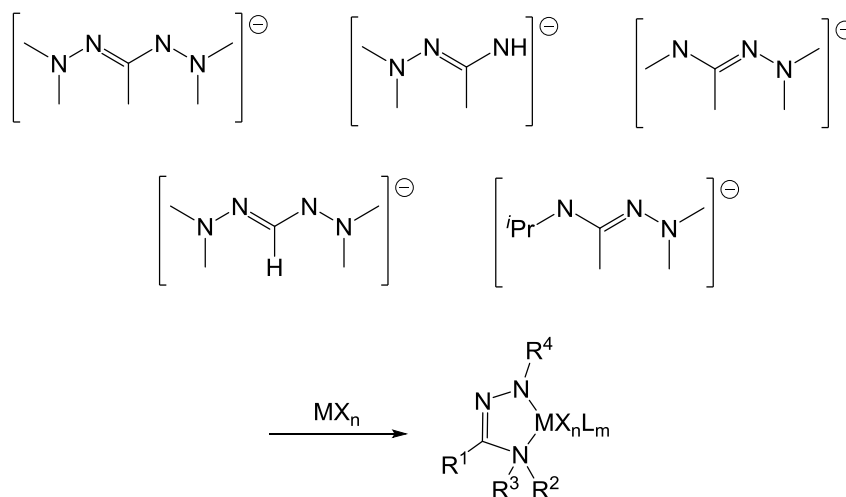


Abb. 1.9: Leicht flüchtiger Formamidinligand.^[76]

Das von GRUNDMANN *et al.* erstmals beschriebene monoanionische 1,1,4,4-Tetramethylformhydrazidin^[5] wurde 2012 ebenfalls als Ligand für CVD-Präkursoren der Gruppe-13-Metalle eingesetzt.^[77] Das Patent umfasst weitere *N*-Amino-Amidinat-Liganden, die zu mono- und di-substituierten Gruppe-13-Komplexen umgesetzt wurden (Schema 1.23).



M = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Ti, Zr, Hf, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au,
X = H, F, Cl, Br, I, CH₃, C₂H₅, iso-C₃H₇, tert-C₄H₉, C₆H₅, [C₆H₄(CH₃)], C₄H₃S, tert-BuO, MeS, MeSe, (tert-Bu)S, (tert-Bu)Se, NMe₂, NEt₂, NMeEt, NC₄H₈.
R = CH₃, C₂H₅, Ph, Tol, 2,6-Diisopropylphenyl, Mes.
L = Me₂NNC(CH₃)NH

Schema 1.23: Für CVD-Prozesse geeignete Liganden und deren Umsetzung zu Gruppe-13-CVD-Präkursoren.^[77]

Besonders die Hydridokomplexe sind aufgrund der nicht vorhandenen M-C-Bindungen für CVD-Prozesse von Interesse. So konnten durch Verdampfung eines Gallium-Hydrido-Komplexes hochwertige GaN-Schichten abgeschieden werden.^[77]

Ähnlich erfolgreiche Ergebnisse lieferte die 2014 durchgeführte Komplexierung der *N,N'*-Diaminoguanidinate (Abb. 1.10).^[78]

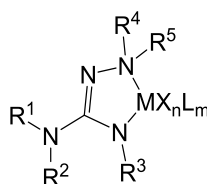


Abb. 1.10: *N,N'*-Diaminoguanidinat-CVD-Präkursor.^[78]

Trotz der Synthese einiger Bor-Formazanido-Komplexe und vier weiterer Formazanido-Komplexe der schweren Homologen, ist das Feld der Hauptgruppen-Formazanido-Komplexe und deren thermische Eigenschaften weitestgehend unerforscht. Erst die Darstellung des ersten *N,N'*-alkylsubstituierten Formazans Hdbmf ließ die Verbindungsklasse der Formazane für die MOCVD interessant werden. Kurz darauf konnte durch Umsetzung mit TMG ein Gallium-

Formazanido-Komplex strukturell charakterisiert werden.^[6] Dieser erfüllt die Anforderungen, die an einen effektiven CVD-Präkursor gestellt werden:

- Stickstoffreichtum.
- Niedriger Dampfdruck, flüssig.
- Wenige oder keine M-C-Bindungen, um Kontaminierung durch Kohlenstoff möglichst gering zu halten.
- Leichte Spaltung der M-N- und der N-N-Bindungen, so dass die Zersetzungstemperatur möglichst niedrig ist.
- Geringes Molekulargewicht, da auf aromatische Substituenten verzichtet wurde.
- Ausreichend sterischer Anspruch durch die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten, um unerwünschte Assoziierung oder Oligomerisierung zu vermeiden.

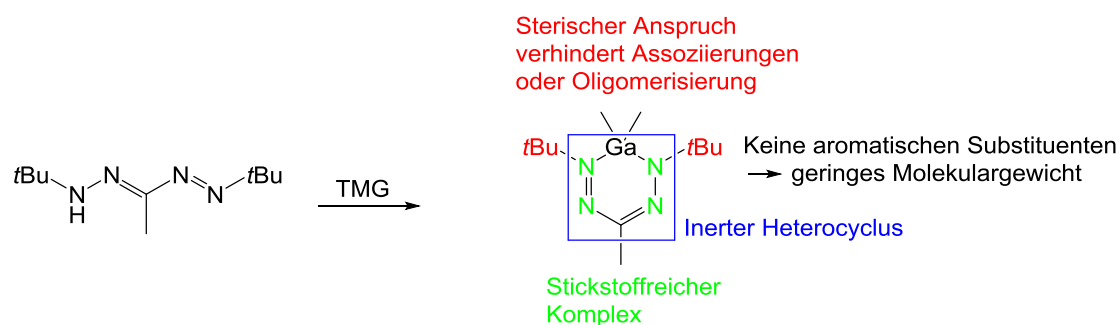


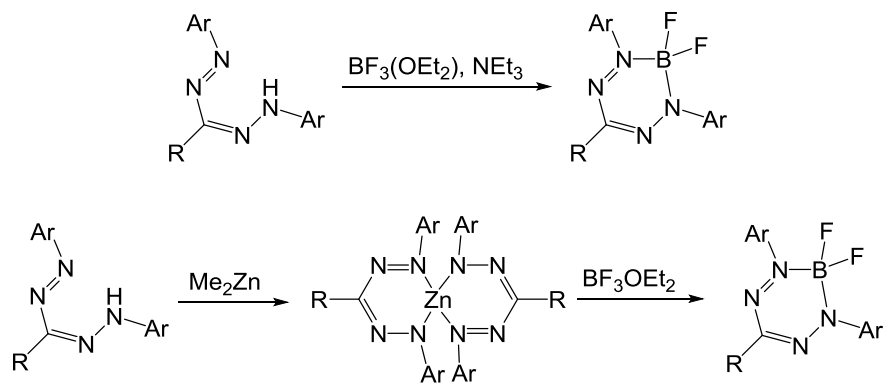
Abb. 1.11: Erster alkylsubstituierter Gruppe-13-Formazanido-Komplex.^[6]

Trotz idealer struktureller sowie thermischer Voraussetzungen konnte [Ga(dbmf)] bisher weder in reiner Form noch in hoher Ausbeute erhalten werden. Dafür verantwortlich ist zum Einen, dass die Isolierung des Liganden nicht ohne erhebliche Ausbeuteverluste möglich ist, sodass nicht alle Verunreinigungen vollständig abgetrennt werden können. Zum Anderen zersetzen sich die gelben Ligand-Kristalle bei RT nach kürzester Zeit zu einem undefinierbaren gelben Öl. Ähnliche physikalische Eigenschaften wurden bei [Ga(dbmf)] beobachtet.^[6]

1.2.3. Bor- und Zink-Formazanido-Komplexe und deren optische und elektrochemische Eigenschaften

Borkomplexe mit Stickstoff-Donor-Chelat-Liganden wurden aufgrund ihrer Funktionalität und der variierbaren strukturellen Eigenschaften bereits ausführlich diskutiert.^[79–84] Die gebräuchliche Darstellung verläuft über die Koordination von $[\text{BF}_2]^+$ -Fragmenten mit bidentaten, monoanionischen Stickstoff-Donor-Liganden wie Anilidopyridin,^[85,86] Indigo-*N,N*-di-arylamino,^[87,88] β -Diketiminat,^[89,90] und di-Pyridin.^[91–96] Diese Komplexe sind im Allgemeinen redox-aktiv und stark UV-Vis-absorbierend und -emittierend.

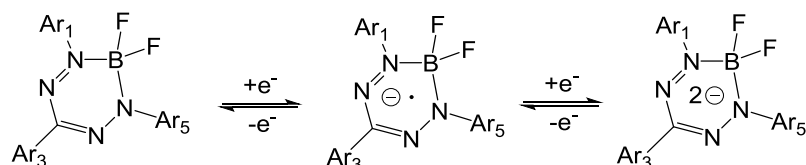
Die Komplexchemie der Formazane erfuhr, verglichen mit den oben genannten Chelatliganden, wenig Aufmerksamkeit in der Koordinationschemie. Anders als die strukturell verwandten β -Diketiminate, welche ein NCCCN-Rückgrat besitzen, besitzen Formazane ein NNCNN-Rückgrat. Die zwei zusätzlichen Stickstoffatome verleihen den Formazanen ausgeprägte Redox-Eigenschaften. Speziell die reduzierte, radikal-anionische Form der Formazane ist aufgrund der Delokalisierung des SOMOs auf alle 4 Stickstoffatome besonders stabil. Während metall-vermittelte Redox-Prozesse von fundamentaler Wichtigkeit für verschiedenste Katalysereaktionen ist, wuchs zuletzt auch das Interesse an Redox-Prozessen, die nicht am Metall, sondern im Ligandsystem (sogenannter redoxaktiver oder *non-innocent* Liganden) stattfinden.^[97–99] Die Verwendung von organischen Liganden als Redox-Vermittler ist von besonderer Bedeutung für enzymatische Transformationen^[100] und eröffnet zudem neue Reaktionspfade in der Katalyse.^[99] Die außergewöhnlichen Redox-eigenschaften der Formazane finden besonders in BF_2 -Komplexen Anwendung. Die BF_2 -Formazanido-Komplexe zeichnen sich durch ein ligandenbasiertes, reversibles Redoxverhalten^[20] und Substituenten-abhängige Absorptions- und Emissionseigenschaften aus.^[21] Für die Darstellung der BF_2 -Formazanido-Komplexe kamen bereits Formazane mit unterschiedlichsten Substituenten zum Einsatz (Schema 1.24). Die Darstellung kann über zwei Syntheserouten erfolgen (Schema 1.24).



Ar = Ph, *p*-C₆H₄-CN, *p*-C₆H₄-OMe, Mes, *p*-Tol, Np (Naphtyl), C₆F₅.
 R = CN, Ph, *p*-Tol, C₆F₅, *p*-C₆H₄-CN, *p*-C₆H₄-OMe, Np (Naphtyl), NO₂, ^tBu.

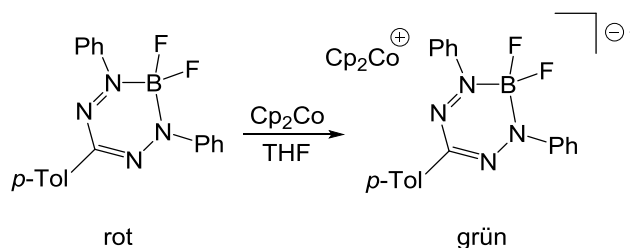
Schema 1.24: Synthesestrategien von BF₂-Formazanido-Komplexen.^[21,101]

Die gebräuchliche Synthesestrategie ist die direkte Umsetzung eines Formazans mit BF₃(OEt₂) unter Abfangen des freiwerdenden HF durch NEt₃. Trotz des zusätzlichen Syntheseschritts ist auch die Transmetallierung eines homoleptischen Zinkkomplexes eine praktizierte Alternative. Wie bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben, konnte die Gruppe um GILROY anhand cyclovoltammetrischer Experimente zeigen, dass nahezu alle BF₂-Formazanido-Komplexe zwei quasireversible Redoxprozesse, die Bildung des Radikalanions und des Dianions, eingehen können (Schema 1.25).



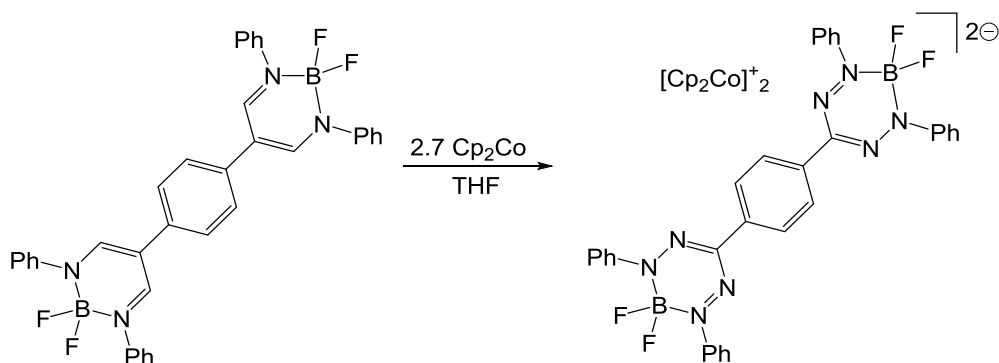
Schema 1.25: Zweifache Reduktion eines BF₂-Formazanido-Komplexes zum Radikalanion und Dianion.^[21]

CHANG und OTTEN gelang es kurz darauf, durch Reduktion eines BF₂-Formazanido-Komplexes mit Cobaltocen, das Radikalanion zu isolieren und strukturell zu charakterisieren (Schema 1.26).



Schema 1.26: Metallstabilisierte Darstellung eines BF₂-Formazanido-Radikalanions.^[20]

2016 konnten OTTEN *et al.*, durch Reduktion eines Phenyl-verknüpften bis-Formazanido-Komplexes, ein Dianion isolieren und strukturell charakterisieren.^[102]



Schema 1.27: Metallstabilisierte Darstellung eines BF₂-Formazanido-Dianions.^[102]

Die Gruppe um GILROY *et al.* untersuchte die Di-fluoridoborformazanido-Komplexe zudem auf ihre Substituenten-abhängigen Eigenschaften. Sie konnten zeigen, dass Komplexeigenschaften, wie Absorptions- und Emmissionsmaxima, Fluoreszenz-Quantenausbeute und elektrochemische Eigenschaften durch Einführung elektronenschiebender oder -ziehender Arylsubstituenten am FormazanRückgrat beeinflusst werden können. Sowohl die elektrochemischen als auch die spektroskopischen Werte werden deutlich stärker durch die Substituenten in 1,5-Position als in Position 3 beeinflusst. So wurde durch Austausch eines *p*-Benzonitril-Substituenten durch einen *p*-Anisol-Substituenten in den Positionen 1 und 5 eine Verschiebung von -500 mV der Reduktionspotentiale verursacht (Abb. 1.12).

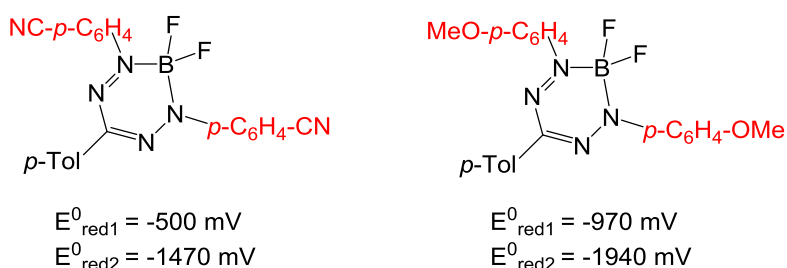


Abb. 1.12: Einfluss elektronenziehender (links) bzw. elektronenschiebender (rechts) Substituenten auf die Reduktionspotentiale der BF₂-Formazanido-Komplexe.^[21]

Tabelle 1.4 zeigt einen Überblick über den Einfluss der Substituenten am Formazanliganden auf die Redoxpotentiale der Formazanido-BF₂-Komplexe.

Tab. 1.4: Verschiebung der Redoxpotentiale der BF₂-Formazanido-Komplexe durch den Einfluss verschiedener Arylsubstituenten.^[102]

| R ₁ , R ₅ | R ₃ | Verschiebung der Redoxpotentiale ¹⁾ |
|--|--|--|
| elektronenziehend (C ₆ F ₅) | Ph | + 130 – 180 mV |
| elektronenschiebend (Mes) | Ph | - 240 mV |
| Ph | elektronenziehend (CN, C ₆ F ₅) | Positive Verschiebung |
| Ph | elektronenschiebend (^t Bu) | Negative Verschiebung |

¹⁾ Bezogen auf Standard 1,3,5-Triphenylformazanido-BF₂ (-980 mV, -2060 mV) und Ferrocen als int. Standard.

Auch die Fluoreszenz-Quantenausbeuten der BF₂-Formzazanido-Komplexe werden durch die Formazansubstituenten beeinflusst. So konnten für asymmetrisch-substituierte Komplexe (Abb. 1.13 (links)) vergleichsweise hohe Quantenausbeuten erzielt werden. Die bisher höchste Quantenausbeute eines BF₂-Formzazanido-Komplexes wurde für den von OTTEN *et al.* entwickelten 3-Cyanformazanido-BF₂-Komplex (Abb. 1.13 (rechts)) ermittelt.

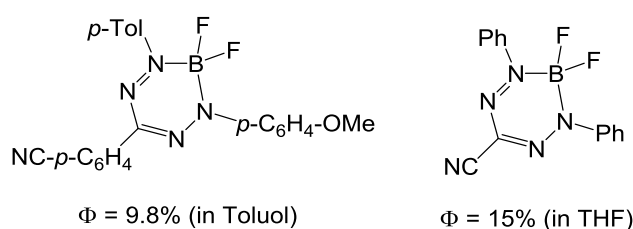


Abb. 1.13: Ausgewählte BF₂-Formazanido-Komplexe und deren Fluoreszenz-Quantenausbeuten [Φ].^[21,102]

Auch die UV-Vis-Ergebnisse werden von den Substituenten am Formazanliganden beeinflusst. So konnte OTTEN *et al.* zeigen, dass die Einführung einer elektronenschiebenden ^tBu-Gruppe statt eines *p*-Toluol-Substituenten in Position 3, eine deutliche Blauverschiebung des Absorptionsmaximums [λ_{\max}] zur Folge hat.^[102]

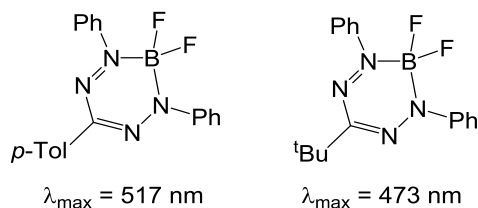


Abb. 1.14: Einfluss der Substituenten am Formazanrückgrat auf das Absorptionsmaximum der BF₂-Formzazanido-Komplexe.^[102]

GILROY *et al.* konnten zudem zeigen, dass eine Vergrößerung des π -Systems durch den Austausch von Phenyl- durch Naphtyl-Substituenten zu einer Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute, zu positiveren Redox-Potentialen und einer Rot-Verschiebung der Absorptions- und Emissions-Maxima führt.

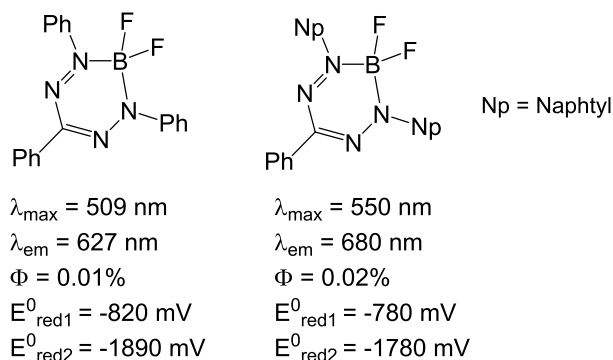


Abb. 1.15: Einfluss der Größe des π -Systems der Substituenten am Formazanrückgrat auf die elektrochemischen und photochemischen Eigenschaften der BF_2 -Formzazanido-Komplexe (in THF).^[103]

Der größte Stokesshift (SS) dieser Verbindungsklasse konnte für den von OTTEN *et al.* dargestellten Komplex ermittelt werden (Abb. 1.16).

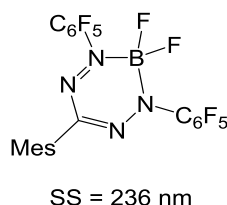
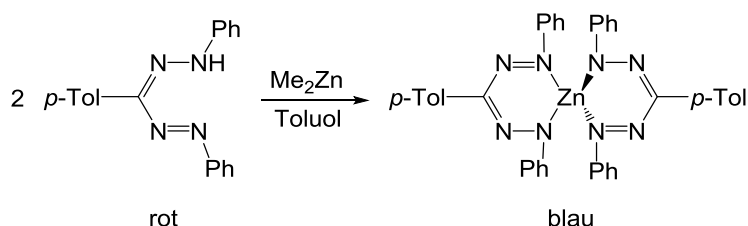


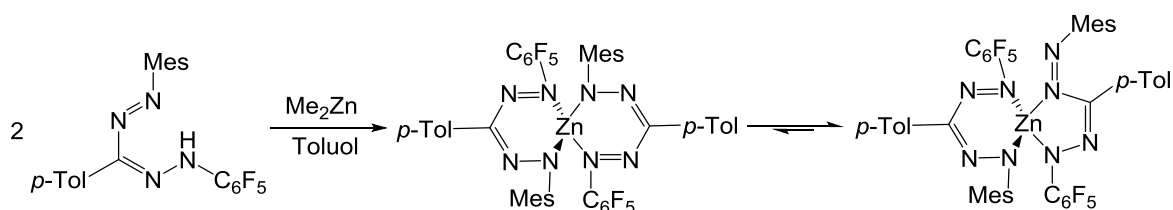
Abb. 1.16: BF_2 -Formzazanido-Komplex mit bisher höchstem gemessenen Stokesshift.^[102]

Auch der bereits erwähnte homoleptische Zinkkomplex (Schema 1.24) verfügt über ein ausgeprägtes Redoxverhalten. So konnte die Gruppe um OTTEN durch Zusammenführung von Zink und Formazanliganden neben dem neutralen Bis-formazanido-Komplex auch das entsprechende Radikalanion und das Dianion isolieren und strukturell charakterisieren.^[25] Bis-Formazan-Zink-Komplexe sind durch Deprotonierung des neutralen Formazanliganden durch Alkaneliminierung zugänglich. Die erfolgreiche Umsetzung wird durch einen deutlichen Farbumschlag der Reaktionslösung angezeigt.



Schema 1.28: Darstellung eines Bis-formazanido-Zink-Komplexes.^[25]

Weiter konnten OTTEN *et al.* zeigen, dass sterisch anspruchsvolle, asymmetrische Formazane zu Mischkomplexen mit fünfgliedrigen Metallazyklen führen.



Schema 1.29: Darstellung eines Bis-formazanido-Zink-Mischkomplexes.^[104]

Mittels CV-Experiment konnte die Gruppe um OTTEN die Redoxaktivität der Zink-Formazanido-Komplexe nachweisen. Wie bereits bei den analogen Bor-Formazanido-Komplexen wurden dabei zwei quasi-reversible Redox-Prozesse beobachtet, die der Bildung des Radikal-Anions und des Dianions entsprechen. Auch hier wurden Untersuchungen angestellt, in wieweit die Substituenten am Liganden auf die Reduktionspotentiale einwirken. Wie erwartet führte die Einführung einer elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppe in Position 3 zu deutlich negativeren Reduktionspotentialen, während eine elektronenziehende Gruppe wie *para*-Toluol das Gegenteil bewirkt. Ein ähnlicher Effekt wird für die Substituenten an den terminalen Heteroatomen beobachtet: Eine elektronenschiebende Mesityl-Gruppe verschiebt die Reduktionspotentiale im Vergleich zur Phenylgruppe zu negativeren Werten. Bei zwei NMes-Gruppen werden so Redoxpotentiale von $E^0_1 = -1860 \text{ mV}$ und $E^0_2 = -2300 \text{ mV}$ erreicht. Elektronenziehende Gruppen bewirken das Gegenteil.^[25,104]

Interessanterweise tritt die erste Reduktion der in Abbildung 1.17 dargestellten Zink-Komplexe bei negativeren Potentialen als bei den analogen Bor-Komplexen (Abb. 1.17 (unten)) auf. Bei der Aufnahme eines weiteren Elektrons verhält es sich dagegen umgekehrt, sodass die Potentiale der Bor-Komplexe diesmal deutlich negativere Werte aufweisen. Verantwortlich dafür sind die unterschiedlichen LEWIS-Aciditäten der Metallzentren und der damit korrelierenden Kovalenz der M-N-Bindungen.^[102]

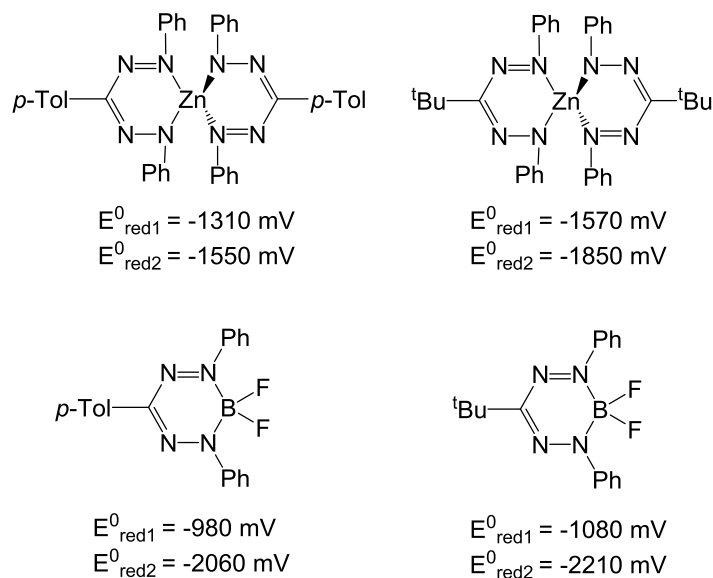


Abb. 1.17: Vergleich der elektrochemischen Daten der Bis-formazanido-Zink-Komplexe (oben) und der BF₂-Formazanido-Komplexe (unten).^[25,102]

Durch CV-Messungen bei deutlich negativeren Potentialen konnten OTTEN *et al.* bei einem der Bis-formazanido-Zink-Komplexe zwei weitere reversible Redoxprozesse beobachten. Die so zugänglichen fünf Oxidationszustände sind in Abbildung 1.18 dargestellt.

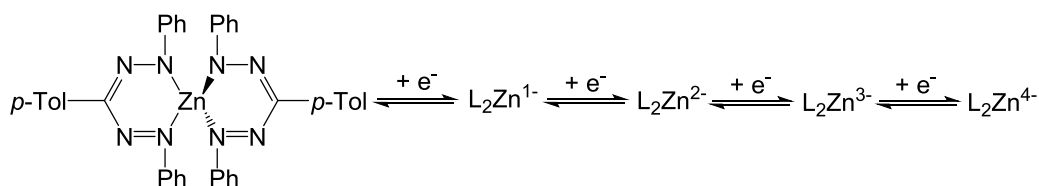
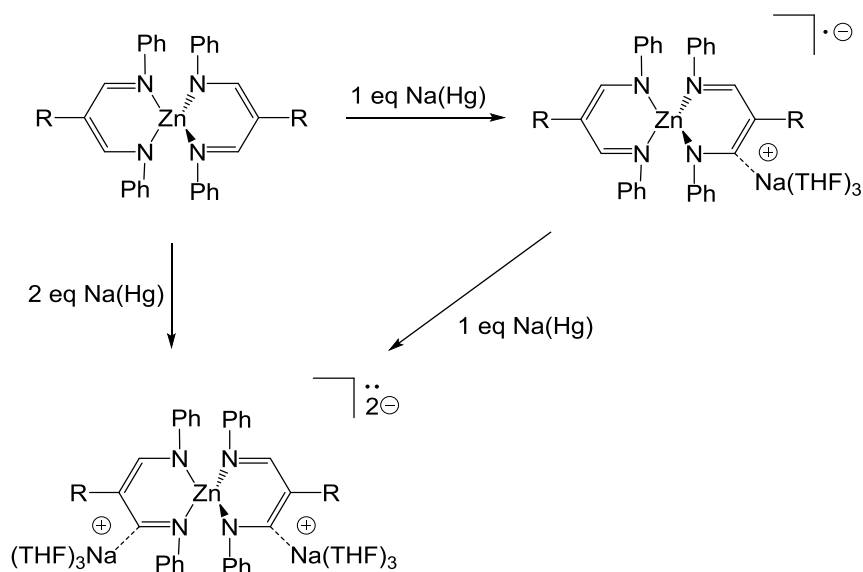


Abb. 1.18: Fünf reversibel zugängliche Redoxzustände eines Bis-formazanido-Zink-Komplexes.^[104]

Um auf synthetischem Weg zu dem einfach reduzierten Radikalanion und dem doppelt reduzierten Dianion zu gelangen, setzte die Gruppe um OTTEN ein bzw. zwei Äquivalente Na-Amalgam in THF mit dem neutralen Bis-Formazanido-Komplex um (Schema 1.30). Sowohl das Mono- als auch das Dinatriumsalz konnten strukturell charakterisiert werden.

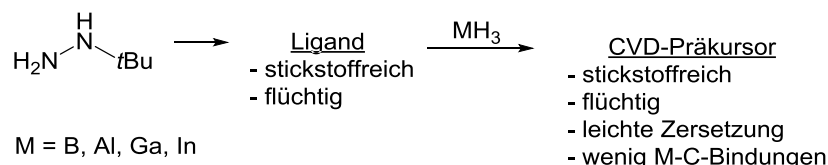


Schema 1.30: Synthese monoanionischer und dianionischer Bis-formazanido-Zink-Komplexe.^[25]

Sowohl Bor- als auch Zink-Formazanido-Komplexe zeichnen sich durch außergewöhnliche Redox Eigenschaften aus, da dem Formazanliganden vier Stickstoffatome im Ligandrückgrat als Elektronen-akzeptoren und -reservoir zur Verfügung stehen umso die negative Ladung zu stabilisieren. Auffallend ist zudem, dass die Substituenten am Kohlenstoff und besonders an den terminalen Stickstoffatomen deutlich Einfluss auf die Redoxpotentiale der Komplexe ausüben. Aus diesem Grund war es für uns von großem Interesse, in der vorliegenden Arbeit Bor- und Zink-Halogenide mit Hdbmf umzusetzen und die erhaltenen Komplexe auf ihre elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Durch die drei elektronenschiebenden Alkylsubstituenten am Ligandrückgrat sollten die Redoxpotentiale deutlich negativere Werte annehmen als die bisher untersuchten Formazankomplexe.

2. Motivation und Zielsetzung

In der vorliegenden Doktorarbeit sollte die kommerzielle, sichere und hochreine Stickstoffquelle *tert*-Butylhydrazin in innovative, flüchtige, stickstoffreiche Komplexe des Bors, Aluminiums, Galliums und Indiums überführt werden.



Schema 2.1: Synthesestrategie eines einsatzfähigen CVD-Präkursors ausgehend von *tert*-Butylhydrazin.

Aufgrund des geringen Molekulargewichts und der Inertheit erfüllt *tert*-Butylhydrazin viele Voraussetzungen, um unter Zersetzung in CVD-Prozessen zur N-Dotierung von III-V-Halbleitern eingesetzt zu werden. Zwar ist klassischer Ammoniak ebenfalls einfach zugänglich, als Stickstoffquelle ist er jedoch eher ungeeignet, da er sich erst ab Temperaturen über 600 °C zersetzt, was eine N-Dotierung von metastabilen III-V-Halbleitern erschwert. Auch unsubstituiertes Hydrazin ist aufgrund seiner hygroskopischen und explosiven Eigenschaften in CVD-Prozessen nicht einsetzbar.

Um einen CVD-Präkursor-Komplex auf *tert*-Butylhydrazin-Basis zu synthetisieren, muss *tert*-Butylhydrazin derivatisiert werden, sodass es an Gruppe-13-Elemente koordinieren kann. Da sich der Ligand durch einen hohen Stickstoffanteil auszeichnen sollte, wurde die Ligandklasse der Formazane als geeignetes Strukturmotiv gewählt.

Die Formazanido-Komplexe sollen als flüchtige Gruppe 13/15 – Quellen eingesetzt werden. Um den hohen Anforderungen eines CVD-Präkursors zu entsprechen, müssen die Komplexe folgende Eigenschaften besitzen:

- Die Komplexe sollten wenige M-C-Bindungen besitzen, um den späteren Kohlenstoffeinbau möglichst gering zu halten. Deshalb sollten vorrangig Hydrido – und Amidopräkursoren als Vorstufenkomplexe eingesetzt werden.
- Der stickstoffreiche Ligand sollte sich durch eine leichte Spaltung der M-N- und der N-N-Bindungen auszeichnen, so dass die Zersetzungstemperatur möglichst niedrig ist.
- Bei dem Design des Liganden sollte auf ein geringes Molekulargewicht geachtet werden, um den Dampfdruck des Komplexes zu senken.

- Schließlich sollte der Ligand über ausreichend sterischen Anspruch verfügen, um unerwünschte Assoziationen oder Oligomerisierungen zu vermeiden.

Wie in Kapitel 1 beschrieben, konzentrierte sich die Koordinationschemie der Formazane bisher fast ausschließlich auf die Übergangsmetalle. Während sich die Übergangsmetallkomplexe als metallorganische Katalysatoren etabliert haben, ist das Wissen über entsprechende Hauptgruppenkomplexe begrenzt. Insbesondere für die Gruppe-13-Elemente sind nur wenige Struktur motive bekannt. Erst seit Bekanntwerden der außergewöhnlichen foto- und elektrochemischen Eigenschaften einiger Bor-Formazanido-Komplexe wuchs das synthetische Interesse an neuartigen Bor-Formazankomplexen. Abbildung 2.1 zeigt den ersten dokumentierten Hauptgruppenformazankomplex.^[19]

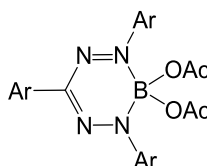


Abb. 2.1: Erster bekannter Hauptgruppen-Formazanido-Komplex.^[19]

Schließlich gelang es auch für die Elemente Al, Ga und In einen entsprechenden Formazanidokomplex zu synthetisieren.^[27]

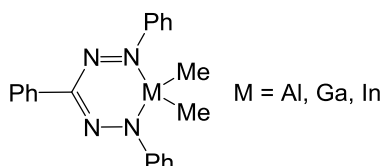


Abb. 2.2: Erste strukturell charakterisierte Formazanido-Komplexe der schweren Homologe Al, Ga, In.^[27]

Die beschriebenen Komplexstrukturen erfüllen auf den ersten Blick viele Anforderungen um durch Zersetzung als Gruppe 13/15 - Quelle zu fungieren. Zudem sind sie bei RT stabil und nicht pyrophor. Dennoch gelten die beschriebenen Formazanido-Komplexe als ungeeignet für CVD-Prozesse, da sie ausschließlich mit schweren, aromatischen Substituenten stabilisiert und isoliert werden können, sodass eine ausreichende Flüchtigkeit nicht gegeben ist. Um die Formazankomplexe als Präkursoren für die Halbleitersynthese interessant zu machen, ist das Ziel der vorliegenden Doktorarbeit die Synthese neuartiger alkylsubstituierter Formazanidokomplexe der Gruppe-13-Metalle. Bereits während früherer Arbeiten konnte ein entsprechender Ligand und dessen Galliumkomplex strukturell charakterisiert werden.^[6]

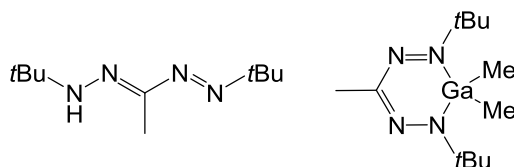
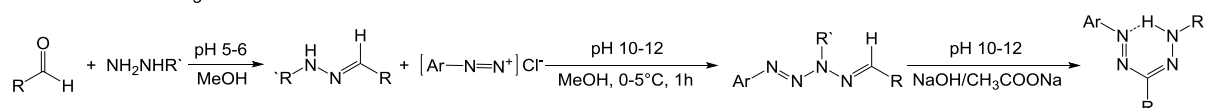


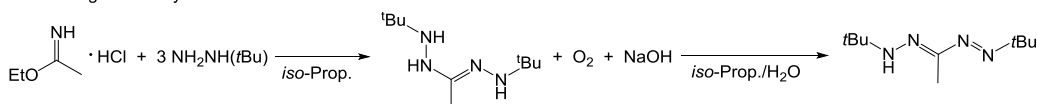
Abb. 2.3: 1,5-Di-tert-butyl-3-methylformazan (Hdbmf) (links), [Me₂Ga(dbmf)] (rechts).^[6]

Statt der üblichen Verwendung aromatisch-substituierter Hydrazine bzw. Diazoniumsalze zur Herstellung von Formazanen wurde für die Synthese von Hdbmf *tert*-Butylhydrazin eingesetzt.

Herkömmliche Darstellung von Formazanen:

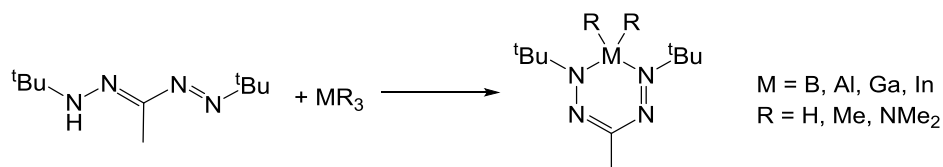


Darstellung eines alkylsubstituierten Formazans:



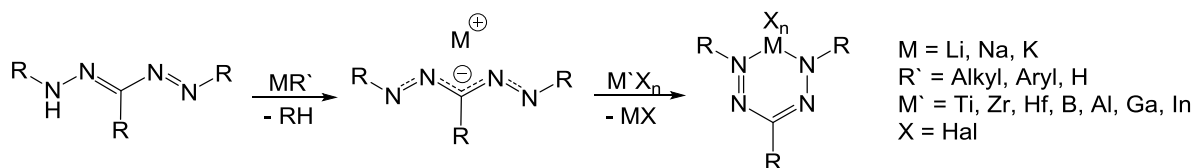
Schema 2.2: Darstellung von Formazanen unter Verwendung aromatisch-substituierter Diazoniumsalze (oben);^[105] Darstellung von Hdbmf unter Verwendung von *tert*-Butylhydrazin (unten).^[6]

Aufgrund geringer Ausbeute und Reinheit sollte der Fokus dieser Arbeit zunächst auf die Optimierung der Syntheseroute von Hdbmf gelegt werden. Anschließend sollte der Ligand mit Hydrido-, Amido-, und Alkyl-Metallorganyle der Elemente B, Al, Ga und In umgesetzt werden.



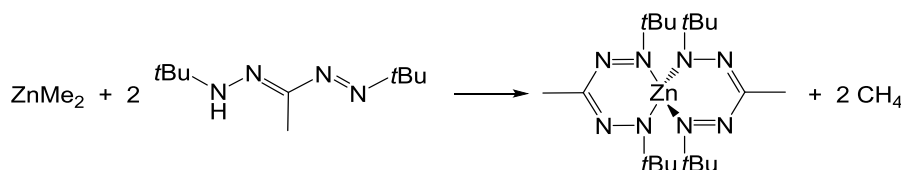
Schema 2.3: Strategie zur Synthese heteroleptischer Gruppe-13-dbmf-Komplexe.

Zusätzlich sollten Halogenido-Formazan-Komplexe der Gruppe 4 und Gruppe 13 synthetisiert werden. Wie bereits zahlreiche analoge β -Diketiminat-Komplexe stellen die Halogenido-Komplexe potentielle Katalysatoren für die Olenfinpolymerisationen dar. Für die Umsetzung mit Metallhalogenido-Präkursoren müssen die Formazane zunächst durch Alkalibasen deprotoniert werden (Schema 2.4).



Schema 2.4: Salzmethatase zur Darstellung heteroleptischer Halogenido-Formazan-Komplexe.

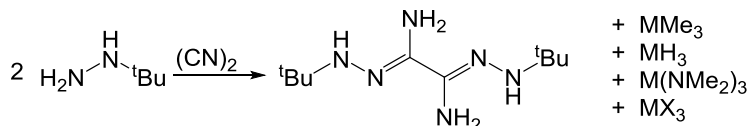
Auf Basis bislang bekannter Ergebnisse sollte ein neuer Zink-dbmf-Komplex synthetisiert und die Auswirkungen der Alkylsubstituenten auf die Redox Eigenschaften untersucht werden.



Schema 2.5: Geplante Umsetzung von Hdbmf zu $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$.

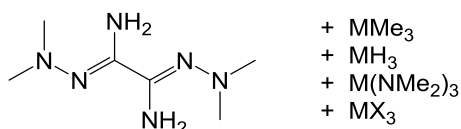
Das Interesse an der Redoxchemie der Zink-Formazanido-Komplexe beruht auf dem *non-innocent* Charakter der Formazanido-Liganden. Sie erlauben es den Komplexen in bis zu fünf Oxidationszuständen vorzuliegen.^[104] Es konnte gezeigt werden, dass die Substituenten am Ligandrückgrat entscheidenden Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe haben.^[104]

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer Verbindungsklasse, den Oxal-di-amidrazonen, die bis heute in der Koordinationschemie keine Anwendung findet. Zwar konnten bereits eine Vielzahl unterschiedlich substituierter organischer Derivate hergestellt werden, ein *tert*-Butyl-substituiertes Oxal-di-amidrazon ist dagegen nicht literaturbekannt. So sollte unter Verwendung von *tert*-Butylhydrazin ein Oxal-di-amidrazon dargestellt werden, welches anschließend zur Komplexierung von Gruppe-13-Metallkationen eingesetzt werden kann.



Schema 2.6: Darstellung eines *tert*-Butyl-substituierten Oxal-di-amidrazons und die weitere Umsetzung zu heteroleptischen Gruppe-13-Komplexen.

Auch für die strukturell verwandte Verbindung *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon sollten entsprechende Metallierungsreaktionen durchgeführt werden.



Schema 2.7: Metallierung von *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon.

Die so dargestellten Komplexe erfüllen die Voraussetzungen, um als Gruppe 13/15-Quelle eingesetzt zu werden. Aufgrund des hohen Molekulargewichts sind die Oxal-di-amidrazon-Komplexe zwar für CVD-Prozesse eher ungeeignet, eine durch thermische Zersetzung eines Films herbeigeführte Abscheidung von III/V-Verbindungen ist dennoch vorstellbar. Neben dem Ziel, Gruppe-13-Komplexverbindungen der Oxal-di-amidrazone für die technische Anwendung zugänglich zu machen, besteht auch ein synthetisches Interesse an der Koordinationschemie der Oxal-di-amidrazone, da je nach eingesetzten Äquivalenten der Metallorganyle bis zu sechs deprotonierende Metallierungsreaktionen am Ligand ablaufen können.

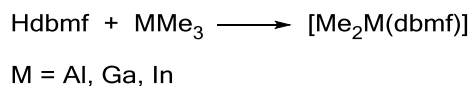
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese und Komplexierung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan (Hdbmf) 1

Nachdem bereits in früheren Arbeiten eine strukturelle Charakterisierung des Formazanliganden Hdbmf gelungen war,^[6] sollte im Laufe der Promotionsarbeit ein Verfahren entwickelt werden, das sowohl Reinheit als auch Ausbeute der bisherigen Synthese deutlich verbessert. Es wurden zahlreiche Parameter wie Lösungsmittel, Temperatur und Reaktionsdauer variiert, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern. Zudem wurden verschiedene Synthesestrategien unter Einsatz neuer Edukte getestet. Um den Mechanismus der Reaktion besser nachvollziehen zu können, wurden Intermediate und Nebenprodukte isoliert und analysiert.

Für die erstmals beschriebene Synthese von Hdbmf wurden als Substrate Acetimidoethylester Hydrochlorid und *tert*-Butylhydrazin eingesetzt. Hier konnten für das Formazan Ausbeuten von bis zu 29% erzielt werden. Erst später konnten wir feststellen, dass nicht alle Verunreinigungen abgetrennt werden können ohne zusätzliche Ausbeuteverluste in Kauf zu nehmen. Dazu kommt dass die leichten Verunreinigungen dazu führen, dass Hdbmf bei RT nicht lagerbar ist und es schon nach kurzer Zeit zur Zersetzung des Liganden kommt. Dieser Umstand konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der zunächst noch kristalline, gelbe Feststoff verflüssigt sich schon nach 24 h. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben Öls weist nicht identifizierbare Verunreinigungen auf.

Die erschwerte Isolierung und leichte Zersetzung von Hdbmf wirken sich auch auf die Ergebnisse der Komplexierungsreaktionen aus. So konnten bisher für dbmf-Komplexe weder akzeptable Ausbeuten noch Reinheiten erzielt werden (Schema 3.1).



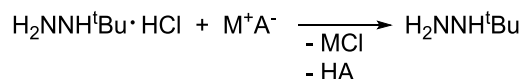
Schema 3.1: Umsetzung von Hdbmf mit den Trimethylorganylen der Elemente Al, Ga, In.

Neben dem primären Ziel der Ausbeutesteigerung sollte versucht werden, Hdbmf in eine stabile lagerbare Form zu bringen.

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Ansätze und Edukte zur Synthese von Hdbmf diskutiert. Einen für sämtliche Reaktionen entscheidenden Synthesebaustein stellt das Molekül *tert*-Butylhydrazin dar. Auf die Isolierung von *tert*-Butylhydrazin wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

3.1.1. Darstellung von *tert*-Butylhydrazin

Die Einführung der *tert*-Butylgruppe in das Ligandsystem erfolgte in der Regel ausgehend von *tert*-Butylhydrazin. Das entsprechende Hydrochlorid ist kommerziell erhältlich und stellt ein sehr kostengünstiges Substrat dar (100 g \triangleq 68 €).^[106] Trotz der sehr frühen erstmaligen Beschreibung von *tert*-Butylhydrazin^[107] und der bedeutenden Rolle von Hydrazin und dessen Derivaten als Raketentreibstoff,^[108] existieren nur vereinzelt Hinweise in der Literatur zur Synthese von *tert*-Butylhydrazin bzw. zur Deprotonierung von *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid. Als Deprotonierungsreagenzien wurden in der Regel salzartige Natrium- und Kaliumbasen, wie KOH, NaOH und Na₂CO₃ eingesetzt.^[109–112] Das generierte freie Hydrazin wird dann meist in Lösung umgesetzt, ohne dass eine Aussage über Ausbeute und Reinheit der Synthese gemacht wurde. Einzig in den Arbeiten von FUKUMOTO *et al.* wird erwähnt, dass nach der Deprotonierung durch KOH mehrfach destilliert wurde. Auch hier wurden im Experimentalteil keine Angaben über die erzielten Ausbeuten gemacht.^[112] Für die hier durchgeführten Synthesen wurde *tert*-Butylhydrazin sowohl als Hydrochlorid als auch als freies Hydrazin eingesetzt. Um das freie Hydrazin zu generieren, wurden verschiedene Deprotonierungsverfahren getestet. Abgesehen von der organischen Base NEt₃ wurden dazu ausschließlich anorganische Salze eingesetzt wie im folgenden Reaktionsschema dargestellt.



Schema 3.2: Deprotonierung von *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid durch Alkalibasen.

Die folgenden Basen wurden eingesetzt, um eine Freisetzung von *tert*-Butylhydrazin zu erreichen.

Tab. 3.1: Durchgeführte Deprotonierungsreaktionen von *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid.

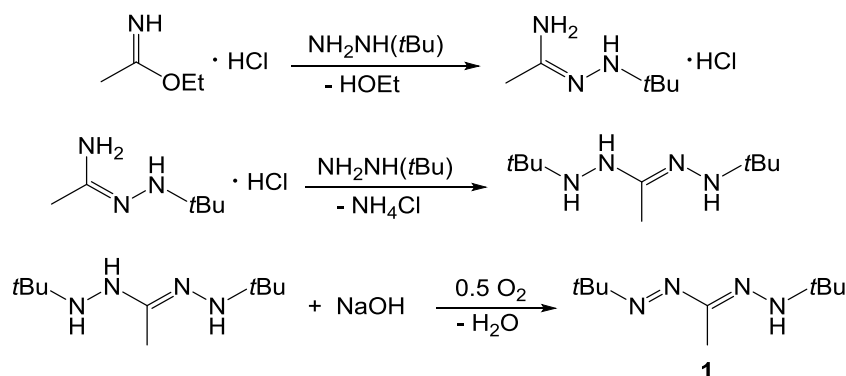
| | Base | LM | Temperatur (°C) | Zeit | Ausbeute | Aufarbeitung | Reinheit |
|---|------------------|------------------------------------|--------------------|--------|-------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | KH | THF | 40 | 24 h | 52% | Destillation | Lösungsmittelspuren |
| 2 | NaH | THF | 40 | 24 h | 32% | Destillation | Lösungsmittelspuren |
| 3 | NaOH | H ₂ O/Et ₂ O | RT | 30 min | quantitativ | Phasentrennung | Rein (Et ₂ O- Lösung) |
| 4 | KOH | H ₂ O/Et ₂ O | RT | 30 min | quantitativ | Phasentrennung | Rein (Et ₂ O-Lösung) |
| 5 | KHMDS | THF | 60 | 12 h | 5% | Destillation | Leichte Verunreinigungen |
| 6 | KOtBu | THF | 60 | 12 h | 50% | Destillation | Leichte Verunreinigungen |
| 7 | NEt ₃ | THF | 50 | 50 h | quantitativ | Filtration | Rein (THF-Lösung) |

Für alle Ansätze wurden kernresonanzspektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen angestellt. Bei den Deprotonierungsreaktionen 3,4,7 wurde von quantitativen Umsetzungen ausgegangen obwohl eine genaue Ausbeutebestimmung nicht möglich war. Auch war es nicht möglich *tert*-Butylhydrazin in Substanz und frei von Lösungsmittelspuren zu isolieren. Die ausführliche Analyse aller Ergebnisse zeigte, dass NEt₃ sich am besten eignet, um den Eduktverlust und die Verunreinigungen möglichst gering zu halten. Sobald sich sämtlicher eingesetzter Feststoff *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid in THF gelöst hat, kann die Reaktion abgebrochen werden. Das nun gebildete Triethylammoniumchlorid unterscheidet sich in der äußeren Form deutlich vom eingesetzten *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid und kann durch Filtration abgetrennt werden. Diese Darstellungsweise hat zur Folge, dass *tert*-Butylhydrazin als THF-Lösung vorliegt. Da durch Destillation keine vollständige Auftrennung erreicht werden konnte, ist davon auszugehen, dass *tert*-Butylhydrazin ein azeotropes Gemisch mit THF bildet.

3.1.2. Schwachstellen der Hdbmf-Synthese

Um neue Synthesestrategien zu formulieren, war es zunächst wichtig, die Ursachen für die inadäquate Raum-Zeit-Ausbeute zu ermitteln. Das folgende Schema zeigt noch einmal den

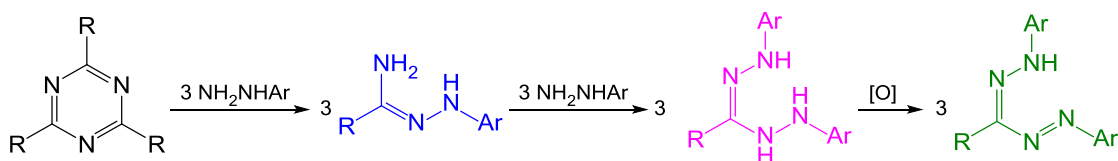
Reaktionsmechanismus der bereits in der eigenen Diplomarbeit diskutierten Hdbmf-Synthese inklusive aller Zwischenprodukte.



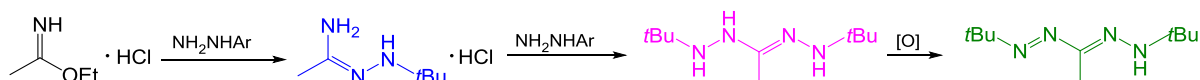
Schema 3.3: Reaktionsmechanismus der Synthese von Hdbmf 1.^[6]

Die Synthese von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid ist literaturbekannt,^[113] liefert hohe Ausbeuten (55%) und konnte einfach reproduziert werden. Der ausbeutebestimmende Schritt der Hdbmf-Synthese ist also die Substitution der zweiten Iminfunktion durch das zweite Äquivalent Hydrazin. Durch ESI-MS-Messungen des Produktgemischs konnte nachgewiesen werden, dass ein Großteil des gebildeten Amidrazons keine Folgereaktion eingeht, was wiederum die Ausbeute der Zielverbindung 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin herabsetzt. Diese Beobachtung überrascht angesichts der von GRUNDMANN und KREUTZBERGER gesammelten Ergebnisse.^[5] Sie testeten zahlreiche Hydrazinderivate auf ihre Reaktivität gegenüber Triazin. Da bei der Ringöffnung von Triazin die selben Intermediate wie bei der oben dargestellten Synthese gebildet werden, können die Ergebnisse von GRUNDMANN und KREUTZBERGER zum Vergleich hinzugezogen werden (Schema 3.4).

Formazansynthese nach GRUNDMANN und KREUTZBERGER:

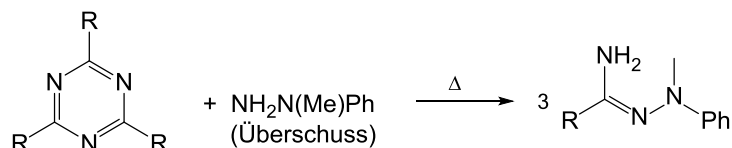


Formazansynthese ausgehend von Acetimidoethylester-Hydrochlorid:



Schema 3.4: Mechanistische Bildung von Formazanen unter Verwendung verschiedener Edukte.

GRUNDMANN und KREUTZBERGER konnten zeigen, dass Phenylhydrazin, welches strukturell am ehesten mit *tert*-Butylhydrazin vergleichbar ist, eingesetzt werden kann, um das entsprechende Hydrazidin und durch Oxidation schließlich das gewünschte Formazan in Ausbeuten von 84% darzustellen. Stattdessen steht das Ergebnis der Umsetzung von *s*-Triazin mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Hdbmf-Synthese (Schema 3.5).



Schema 3.5: Umsetzung von 1-Methyl-1-phenylhydrazin mit Triazin.^[5]

Trotz eingesetztem Überschuss des Hydrazins und Erhöhung der Temperatur konnten GRUNDMANN und KREUTZBERGER keine Folgereaktion des gebildeten *N*³-Methylphenylformamidrazons erzielen. Für die Reaktivitäten der verschiedenen Hydrazinderivate lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen, wie Tabelle 3.2 beweist. Die Umsetzung von Methylhydrazin wurde im Zuge dieser Doktorarbeit durchgeführt und führte zu keinen interpretierbaren Ergebnissen.

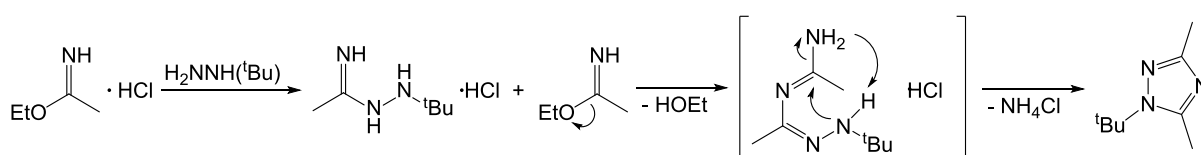
Tab. 3.2: Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Hydrazin-Derivate.^[5]

| Hydrazin | Edukt | Produkt |
|------------------------------------|--|----------------------|
| H ₂ NNHAr | <i>s</i> -Triazin | Formazan |
| H ₂ NNMe ₂ | <i>s</i> -Triazin | Hydrazidin |
| H ₂ NNMePh | <i>s</i> -Triazin | Amidrazon |
| RHNNHR | <i>s</i> -Triazin | Keine Umsetzung |
| H ₂ NNHMe | <i>s</i> -Triazin /Acetamidin-Hydrochlorid | Keine Umsetzung |
| H ₂ NNH ^t Bu | <i>s</i> -Triazin/Acetamidin-Hydrochlorid | Amidrazon; Formazan? |

Da die Substitution der zweiten Iminfunktion eine sehr geringe Triebkraft besitzt, sollten zunächst die strukturellen Eigenschaften von 1-*tert*-Butylacetamidrazon-Hydrochlorid untersucht werden. Allerdings konnte auf den ersten Blick keine Ursache für die geringe Reaktivität des Amidrazons ausgemacht werden. Die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe ist zu weit vom Carbeniumion entfernt, als dass der Angriff des Hydrazins blockiert werden könnte. Vielmehr scheinen elektronische Effekte verantwortlich zu sein. So sinkt die Elektrophilie des reaktiven Zentrums durch die schwächere elektronenziehende Wirkung der

alkylierten Hydrazingruppe, wodurch die Reaktivität herabgesetzt wird. Gleichzeitig erfährt das Carbeniumion eine verstärkte Mesomeriestabilisierung durch das vergrößerte π -System.

Bei Durchführung der Synthese im basischen Milieu wird das freie Amidrazon gebildet, welches aufgrund seiner hohen Reaktivität unter Zersetzung mit sich selbst reagiert. Daraus folgt, dass die Basizität des nukleophilen angreifenden Hydrazins möglichst gering sein sollte, um eine Deprotonierung zu vermeiden. Wird im sauren Milieu gearbeitet, ist die Bildung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid zu stark begünstigt, sodass es unter Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Acetimidooethylester und unter Abspaltung von NH_4Cl zu der von GRUNDMANN und KREUTZBERGER beschriebenen Triazolbildung kommen kann.^[5]

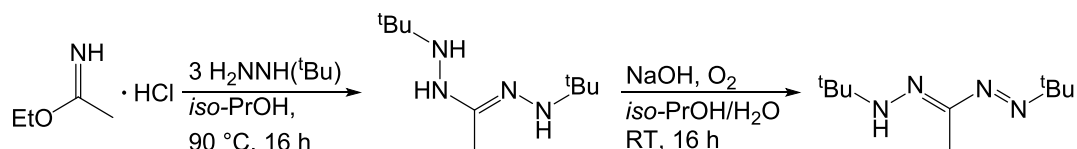


Schema 3.6: Mechanismus einer möglichen Nebenreaktion bei der Synthese von Hdbmf.

3.1.3. Optimierung der Hdbmf-Synthese

Anpassung der Reaktionsbedingungen

Da die herkömmliche Darstellung von Hdbmf (Schema 3.7), betreffend der Raum-Zeit-Ausbeute (18%)^[6] kein zufriedenstellendes Ergebnis lieferte, wurde zunächst versucht, durch Anpassung der Parameter Temperatur, Reaktionszeit und eingesetzter Äquivalente des Hydrazins eine Gleichgewichtsverschiebung zu Gunsten des gewünschten Produkts zu bewirken.



Schema 3.7: Erstmals durchgeführte Darstellung von Hdbmf.^[6]

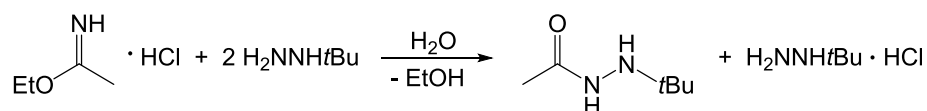
Wie in der Diplomarbeit beschrieben, konnte Hdbmf über die in Schema 3.7 dargestellte Syntheseroute nur durch sehr zeit- und arbeitsaufwendige Aufarbeitungsschritte gewonnen werden. Dabei liessen sich die erzielten Ausbeutewerte nur selten reproduzieren. Zudem führte die Abrennung des Rohmaterials vom Lösungsmittel Wasser (bspw. durch Vakuumdestillation

oder Sublimation) zu zusätzlichen Ausbeuteverlusten. Neue Ansätze die Synthese zu optimieren sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tab. 3.3: Ergebnisse der Umsetzung von Acetimidoethylester-Hydrochlorid mit *tert*-Butylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen.

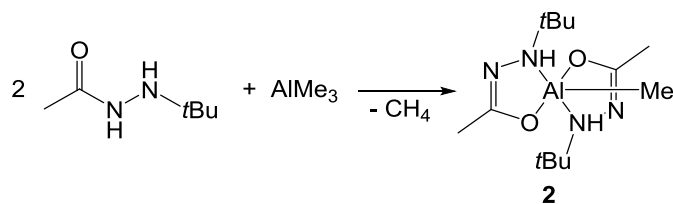
| <i>tert</i> -Butylhydrazin | Acetimidoethylester-Hydrochlorid | Lösungsmittel | Zeit / Temperatur | Ausbeute |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 3 eq | 1 eq | <i>Iso</i> -Propanol | 16 h, 90 °C | 18% |
| | | | 16 h, RT, O ₂ | Produktgemisch |
| 3 eq | 1 eq | In Substanz | 3 h, 90 °C | - |
| | | | 16 h, 40 °C, O ₂ | |
| 4 eq | 1 eq | In Substanz | 5 h, 125 °C | - |
| | | | 48 h, 40 °C, O ₂ | |
| 2 eq | 1 eq | H ₂ O | 24 h, RT, O ₂ | - |

Wie Tabelle 3.3 zeigt konnte auch durch den Einsatz überschüssigen *tert*-Butylhydrazins kein reines Produkt erhalten werden. Zwar wurde unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen immer ein gelbes Öl erhalten, dieses wurde aber in allen Fällen als Produktgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte, identifiziert. Da Hdbmf in Wasser eine geringe Löslichkeit aufweist und die Tendenz besitzt, aus Wasser zu kristallisieren, wurde ein weiterer Ansatz in entgastem destilliertem Wasser durchgeführt. Wie im Folgenden dargestellt, führte der Einsatz von H₂O im Reaktionsgemisch zur Hydrolyse des Acetimidoethylesters und zur Bildung von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazid (Schema 3.8).



Schema 3.8: Hydrolyse des zunächst gebildeten 1-*tert*-Butylacetamidrazon-Hydrochlorids und Bildung von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazid.

Das Hydrazid wurde unter Phasentrennung in eine THF-Lösung überführt und *in situ* mit TMA umgesetzt. Auf diesem Weg konnte ein neuer, interessanter Chelatkomplex [MeAl(Habh)₂] synthetisiert werden (Schema 3.9).



Schema 3.9: Darstellung von $[\text{MeAl}(\text{abh})_2]$ 2.

Für die schweren Homologe (Al, Ga, In) sind nur wenige Hydrazid-Komplexe wie $[\text{MeAl}(\text{Habh})_2]$ literaturbekannt.^[114] Im Gegensatz dazu sind Umsetzungen von Borhalogeniden mit Hydrazid-Liganden ein verbreitetes Mittel, um heterozyklische Borkomplexe zu synthetisieren. Für gewöhnlich werden die Liganden dazu zunächst am Sauerstoffatom silyliert um die Reaktivität gegenüber den Borhalogeniden zu erhöhen.^[115] 1980 konnten erstmals Hydrazidkomplexe durch Umsetzung alkylsubstituierter Metallorganylen der Gruppe 13 (Ga, In) dargestellt werden. Der entsprechende Gallium-Hydrazid-Komplex konnte zudem strukturell charakterisiert werden (Abb. 3.1).^[73]

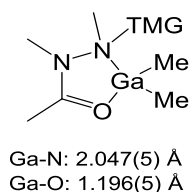


Abb. 3.1: Erster strukturell charakterisierter Gallium-Hydrazidkomplex.^[73]

Anders als die üblicherweise in OLEDs eingesetzten Bis-hydrazid-Aluminium-Komplexe^[116,117] trägt $[\text{MeAl}(\text{abh})_2]$ keine schweren aromatischen Reste am Ligandrückgrat, weshalb er als MOCVD-Präkursor in Betracht gezogen werden kann.

$[\text{MeAl}(\text{Habh})_2]$ kristallisiert in Anwesenheit eines Moleküls Hexans in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Abb. 3.2). Das Aluminiumatom ist trigonal-bipyramidal von 5 Substituenten umgeben. Die peripheren Stickstoffatome N2 und N4 stehen *trans* zu einander und besetzen die beiden axialen Positionen, während die peripheren Sauerstoffatome O1 und O2 *cis*-angeordnet sind und zwei der drei äquatorialen Positionen einnehmen. Die verbleibende äquatoriale Position wird von einer Methylgruppe besetzt.

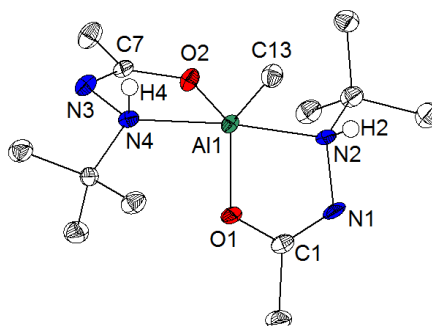


Abb. 3.2: Kristallstruktur von [MeAl(Habh)₂]. Lösungsmittelmoleküle sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel (°): Al1-O1 1.799(3), Al1-N2 2.147(4), O1-C1 1.319(5), C1-N1 1.287(5), N1-N2 1.474(4), Al1-C13 1.9705(1), O1-Al1-N2 79.9(1), O2-Al1-N4 80.3(1).

Die N-N-Distanzen (**N1-N2/N3-N4**: 1.475 Å im Durchschnitt) entsprechen Standardwerten von N-N-Einfachbindungen in Säurehydraziden.^[118–121] Die Bindungslängenwerte der C=N-Doppelbindungen (**C1-N1**: 1.2873(51) Å, **C7-N3**: 1.2873(57) Å) und der C-O-Bindungen (**C1-O1**: 1.3193(42) Å, **C7-O2**: 1.3139(41) Å) zeigen keine Annäherung, was darauf hindeutet, dass die, für O-C=N-Gruppen typische, π -Delokalisierung nicht stattfindet.^[122–127] Aufgrund des kleineren Atomradiuses von Al³⁺ sind die Al-N-Bindungslängen im Durchschnitt länger (**Al1-N2**: 2.1476(38) Å, **Al1-N4**: 2.1327(37) Å) als die entsprechende Bindungslänge im Gallium-Hydrazid-Komplex (Abb. 3.1). Im beschriebenen *N-tert*-Butylacetylhydrazidkation (Kapitel 3.2, Abb. 3.8), ist die kurze C=O-Bindung (Abb. 3.8: **C3-O1**: 1.231(4) Å) ein deutlicher Hinweis auf die vorliegende Keto-Form. Bei der Struktur von [MeAl(abh)₂] besitzt die C-O-Bindung aufgrund der neu gebildeten Al-O-Bindung eher Einfachbindungscharakter (**C1-O1**: 1.3193(42) Å, **C7-O2**: 1.3139(41) Å). Es ist auffällig, dass der Amidrazonligand im Gegensatz zu den von uns untersuchten dbmf-Komplexen (Kapitel 3.4) zweifach an das Aluminiumkation koordiniert. Da die Amidrazonliganden nur an einem terminalen Heteroatom substituiert sind, besteht für die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen des jeweiligen Chelatliganden die Möglichkeit eine Anordnung in Nachbarschaftsstellung zu vermeiden. Ein weiterer Grund, warum für Hydrazid-Komplexe wie [MeAl(Habh)₂] möglicherweise höhere Ausbeuten als für die entsprechenden Formazanidokomplexe erzielt werden könnten, ist die Tatsache, dass Aluminium als kleines, hartes Kation den fünf-gliedrigen Chelating dem sechs-gliedrigen vorzieht.

Ein weiterer Versuch, Ausbeute und Selektivität der Hdbmf-Synthese zu verbessern, bestand in der Substitution des Edukts Acetimidoethylester-Hydrochlorid durch Acetamidin-Hydrochlorid. Beide Edukte wurden von KHRUSTALEV *et al.* für die Synthese von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid eingesetzt.^[113] Die aufwändige Aufarbeitung und die

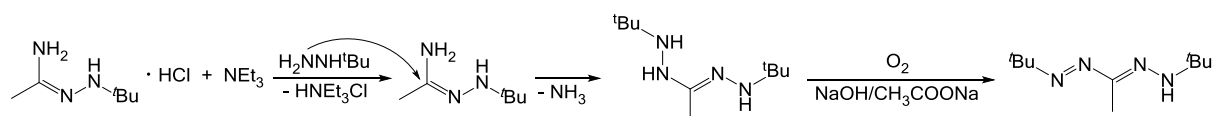
etwas geringere Ausbeute bei der Verwendung von Acetimidoethylester-Hydrochlorid legen die Verwendung des Acetamidins als Edukt nahe. In der Tat konnte auf diesem Weg das gewünschte Produkt synthetisiert werden. Eine Ausbeutesteigerung konnte jedoch nicht erzielt werden (Tabelle 3.4).

Tab. 3.4: Ergebnisse der Umsetzung von Acetamidin-Hydrochlorid mit *tert*-Butylhydrazin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

| | NH ₂ NH(<i>t</i> Bu) | LM | Zeit/Temperatur | Hochauflösung (ESI-MS) | Ausbeute |
|-----------|----------------------------------|-------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| 1 | 3 eq | In Substanz | 48 h, RT | Hydrazidin | - |
| | | | 24 h, RT, O ₂ | Formazan | |
| 2 | 9 eq | In Substanz | 16 h, 40 °C | - | - |
| | | | 2 h, 120 °C | | |
| | | | 16 h, RT, O ₂ | | |
| 3 | 3.1 eq | In Substanz | 16 h, 40 °C | Formazan | - |
| | | | 2 h, 120 °C | | |
| | | | 16 h, RT, O ₂ | | |
| 4 | 2 eq (Hydrochlorid) | In Substanz | 24 h, 200 °C | Hydrazidin | - |
| | | | | Formazan | |
| 5 | 2.0 eq | Methanol | 0 °C → RT, 48 h | Formazan | 3 % |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |
| 6 | 2.2 eq | Methanol | 0 °C → RT, 48 h | Formazan | 7 % |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |
| 7 | 2.0 eq | THF | 0 °C → RT, 48 h | Formazan | 3 % |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |
| 8 | 2.2 eq | THF | 0 °C → RT, 48 h | Formazan | 5 % |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |
| 9 | 3 eq | THF | 0 °C → RT, 48 h | - | - |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |
| 10 | 7 eq | THF | 0 °C → RT, 48 h | - | - |
| | | | 5 h, 70 °C | | |
| | | | 12 h, RT, O ₂ | | |

Wie Tabelle 3.4 zeigt sind sämtliche Synthesewege für den Anwendungsbereich ungeeignet, da keine Ausbeuten über 7% erzielt werden konnten. Zudem führten nur die Synthesestrategien 5 bis 8 zu der Isolierung des Produkts. In den übrigen Fällen führten Verunreinigungen durch Hydrazidin und nicht umgesetztes Amidrazon dazu, dass das gewünschte Produkt nicht in Reinstform dargestellt werden konnte. Zwar wurde versucht, die Produktgemische mittels Säulenchromatographie bzw. Destillation aufzutrennen. Dies führte jedoch zur vollständigen Zersetzung des Formazans. Um das Formazan in Form feiner gelber Nadeln zu erhalten, mussten aufwändige Kristallisationsansätze in Wasser durchgeführt werden. Diese Methode führte dann oft zu sehr geringen Ausbeuten. Außerdem lässt sich das Formazan im Feinvakuum nicht vom Lösungsmittel befreien ohne dass es zur Zersetzung kommt.

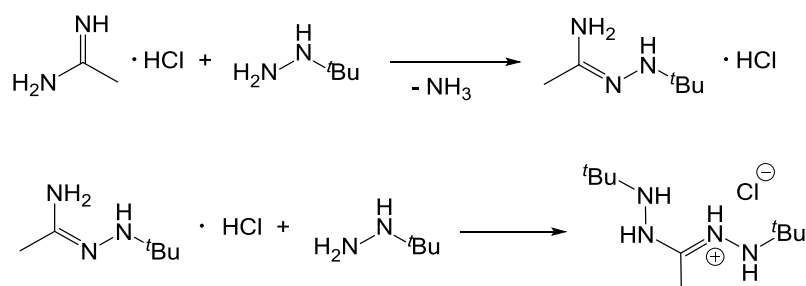
Wie bereits beschrieben ist die Substitution der zweiten Iminfunktion des Amidrazons durch das zweite Äquivalent Hydrazin der ausbeutebestimmende Schritt. Hervorgerufen wird dies durch die geringe Reaktivität des Amidrazon-Hydrochlorids. Durch Deprotonierung des Amidrazons würde die Reaktivität drastisch gesteigert. Gleichzeitig wird das so gebildete freie Amidrazon aber auch anfällig für Nebenreaktionen. Da das Hydrazin scheinbar nicht die nötige Basizität aufweist um das Amidrazon-Hydrochlorid zu deprotonieren, wurde NEt_3 eingesetzt, um das Amidrazon zu aktivieren. Um Nebenreaktionen zu vermeiden wurde das Amidrazon mit einem Äquivalent *tert*-Butylhydrazin vorgelegt, sodass nach erfolgreicher Deprotonierung eine sofortige Umsetzung mit dem Hydrazin möglich ist (Schema 3.10).



Schema 3.10: Versuch der Synthese von Hdbmf über eine Deprotonierung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid durch NEt_3 .

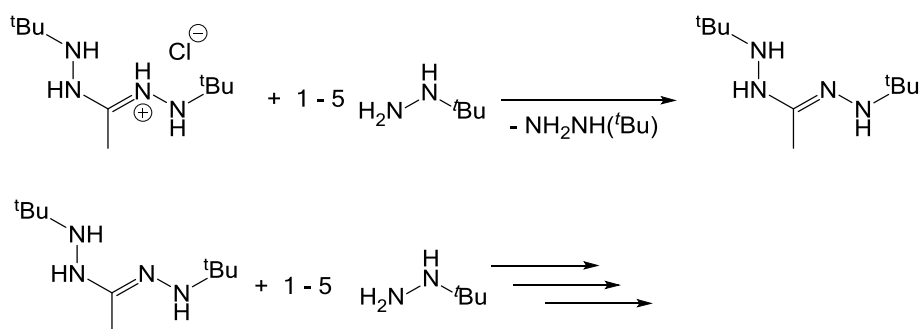
Trotz Farbänderung und Gasentwicklung nach Zugabe von NEt_3 führte die in Schema 3.10 dargestellte Syntheseroute nicht zu der gewünschten Isolierung von Hdbmf. Stattdessen wurden erneut zahlreiche Nebenprodukte in Massen- und NMR-Spektren detektiert. Sehr wahrscheinlich sind die hohe Reaktivität des deprotonierten Amidrazons und die damit verbundene geringere Selektivität für dieses Ergebnis verantwortlich. So kann das Amidrazon bspw. Folgereaktionen mit sich selbst eingehen. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Synthesestrategien 9 und 10 beobachtet. Hier wurde das Hydrazin in deutlichem Überschuss eingesetzt, um so den Angriff des zweiten Äquivalents Hydrazin zu begünstigen. Stattdessen

konnten weder das Hydrazidin noch das Formazan massenspektrometrisch detektiert werden. Eine Erklärung für die beschriebenen Schwierigkeiten liefert das folgende Reaktionsschema.



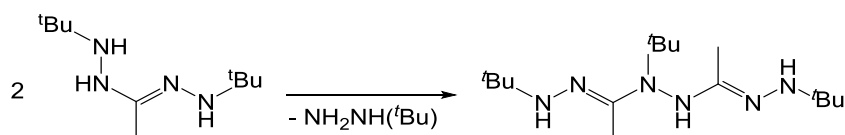
Schema 3.11: Bildung des Intermediats Hydrazidin-Hydrochlorid bei der Darstellung von Hdbmf.

Im ersten Schritt der Reaktion wird das Amidrazon-Hydrochlorid gebildet. Dieser Schritt verläuft wie erwartet ohne nennenswerte Ausbeuteverluste. Das zweite Äquivalent Hydrazin reagiert dann ebenfalls unter Austritt von Ammoniak. Dabei wird aber nicht wie erwartet unter Bildung von Ammoniumchlorid das freie Hydrazidin gebildet. Stattdessen entsteht das Hydrochlorid des Hydrazidins. Stehen nun weitere Äquivalente Hydrazin zur Verfügung, steigt die Basizität und es kommt schließlich zur Bildung von *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid und freiem Hydrazidin. Letzteres ist höchst reaktiv und kann im deprotonierten Zustand mit sich selbst oder überschüssigem Hydrazin Folgereaktionen eingehen. Das Hydrazidin wird also verbraucht bevor es durch Oxidation das stabilere Formazan bildet (Schema 3.12).



Schema 3.12: Mögliche Deprotonierung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid durch überschüssiges Hydrazin.

Eine denkbare Folgereaktion des Hydrazidins ist in Schema 3.13 dargestellt.

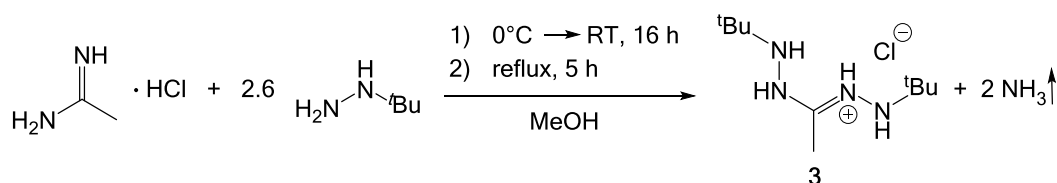


Schema 3.13: Mögliche Folgereaktion des deprotonierten, freien 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidins.

Die Dimerisierung unter Abspaltung von Hydrazin wurde bereits bei der Darstellung des unsubstituierten Formhydrazidins beschrieben.^[5] Um Nebenreaktionen des Hydrazidins zu vermeiden, wurden also für die Hdbmf-Synthese ausschließlich zwei Äquivalente Hydrazin eingesetzt, sodass nicht das reaktive nicht isolierbare Hydrazidin entsteht, sondern dessen Salz, das 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid. Das Ergebnis dieser Umsetzung wird im folgenden Abschnitt behandelt.

Synthese von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid 3

Um den Oxidationsschritt der Hdbmf-Synthese genauer zu verstehen, sollte auch das 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid isoliert und charakterisiert werden. Dabei war es wichtig sauerstofffrei zu arbeiten, um eine mögliche Oxidation des Hydrazidins zu vermeiden. Die Syntheseroute des Hydrazidins ist in Schema 3.14 dargestellt.



Schema 3.14: Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid 3.

Durch Zugabe von wenigen Tropfen Methanol in eine Toluol-Produkt-Lösung und anschließendes Abkühlen auf -30 °C konnte die gewünschte Verbindung in 17% Ausbeute isoliert und strukturell charakterisiert werden. Bei 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid handelt es sich um die erste strukturell charakterisierte Hydrazidin-Verbindung.

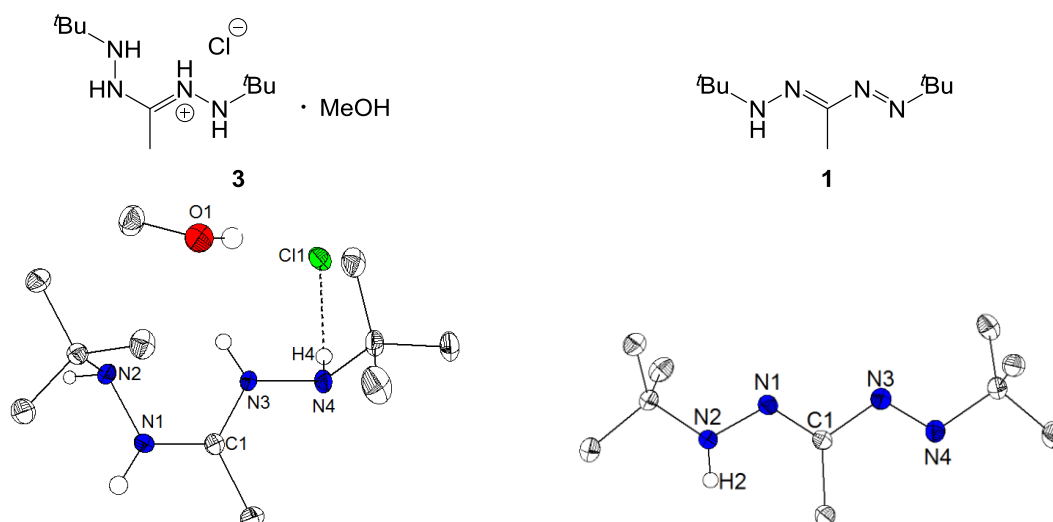


Abb. 3.3: Links: Molekülstruktur von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.415(2), C1-N1 1.321(2), C1-N3 1.317(2), N3-N4 1.417(2), C1-N1-N2 118.3(1), N1-C1-N3 119.4(1), C1-N3-N4 119.8(1). Rechts: 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan **1**.^[6] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.363(2), C1-N1 1.293(2), C1-N3 1.419(2), N3-N4 1.252(2), C1-N1-N2 117.0(1), N1-C1-N3 111.7(1), C1-N3-N4 113.6(1).

1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid kristallisierte in Form farbloser Nadeln bei -30 °C aus einer Toluol/Methanol-Lösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül Methanol pro Formeleinheit aus (Abb. 3.3 links). In Ermangelung einer Vergleichsstruktur eines Hydrazidiniumkations soll im Folgenden auf die Unterschiede zwischen Hydrazidin und der oxidierten Form dem Formazan Hdbmf (Abb. 3.3 rechts) eingegangen werden. Es fällt auf, dass das Ligandrückgrat des Hydrazidins (CNNCNNC) im Vergleich zu dem in *s-trans*-Stellung vorliegenden Formazan (*E*, *s-trans*, *E*) eine wannenförmige Konformation einnimmt. Die starre Konformation wird vermutlich durch Wechselwirkungen und H-Brücken zum Chlorid-Anion und zur Methanoleinheit bestimmt. Trotz der formalen Einfachbindung führt die sp^2 -Hybridisierung des zentralen Carbeniumions dazu, dass die Bindungen C1-N1 und C1-N3 Doppelbindungsanteile annehmen. Während die Pseudo-Doppelbindung C1-N3 in **3**, wie die Doppelbindungen im Formazan (C1-N1/N3-N4), *trans*-Charakter besitzt, nehmen die Substituenten der Pseudo-Doppelbindung C1-N1 die thermodynamisch ungünstigere *cis*-Konformation ein. In den vergleichsweise kurzen Bindungslängen (**C1-N1**: 1.321(2) Å, **C1-N3**: 1.317(2) Å) spiegelt sich dieser Doppelbindungsanteil wieder. Anders verhält es sich bei den entsprechenden Bindungslängen des Formazans. Hier liegen die Doppelbindungen lokalisiert vor, erkennbar an den für Doppelbindungen typischen Werten (**C1-N1**: 1.293(2) Å, **N3-N4**: 1.252(2)). Die Bindungen N1-N2 (1.415(2) Å) und N3-N4 (1.417(2) Å) des Hydrazidins entsprechen dagegen den Werten typischer NN-Einfachbindungen.

Im Vergleich zu Hdbmf ist das Hydrazidin wesentlich hydrolyseanfälliger, da das Formazan durch die gleichmäßig verteilte π -Elektronendichte Stabilisierung erfährt. Im Hydrazidin wird das Carbeniumion durch Mesomerieeffekte der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert. Die Winkel zwischen den Nachbaratomen in Verbindung **3** (**N1-C1-N3**: 119.4(1)°, **N3-C1-C2**: 123.3(1)°, **C2-C1-N1**: 118.3(1)°) des trigonal-planar umgebenen sp^2 -hybridisierten Carbeniumions weichen nur geringfügig von den Ideal-Werten (120°) ab.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Hydrazidins zeigt die erwarteten Signale. Allerdings kommt es zu deutlichen Verbreiterungen des *tert*-Butylgruppen-Signals, was darauf hindeutet, dass diese zunächst nicht magnetisch äquivalent sind. Im Gegensatz zu den Spektren des entsprechenden Formazans sind keine Signale anderer Strukturisomere sichtbar. Diese Beobachtung liefert die Bestätigung, dass das Hydrazidin, anders als das Formazan, auch in Lösung in einer Vorzugskonformation vorliegt.

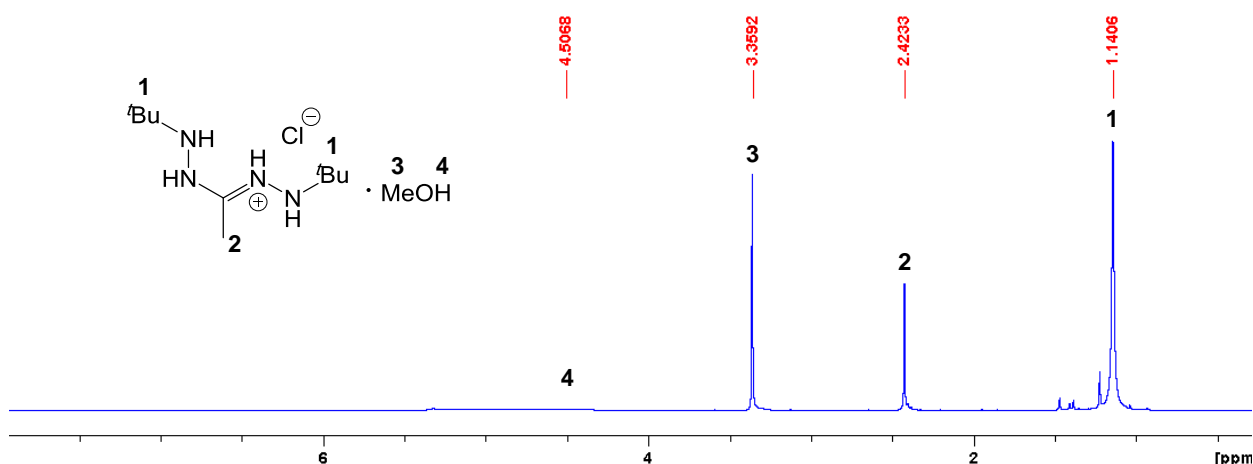
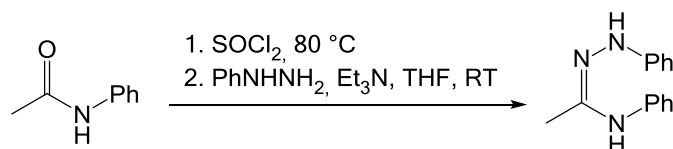


Abb. 3.4: ^1H -NMR-Spektrum von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid·(MeOH) (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K).

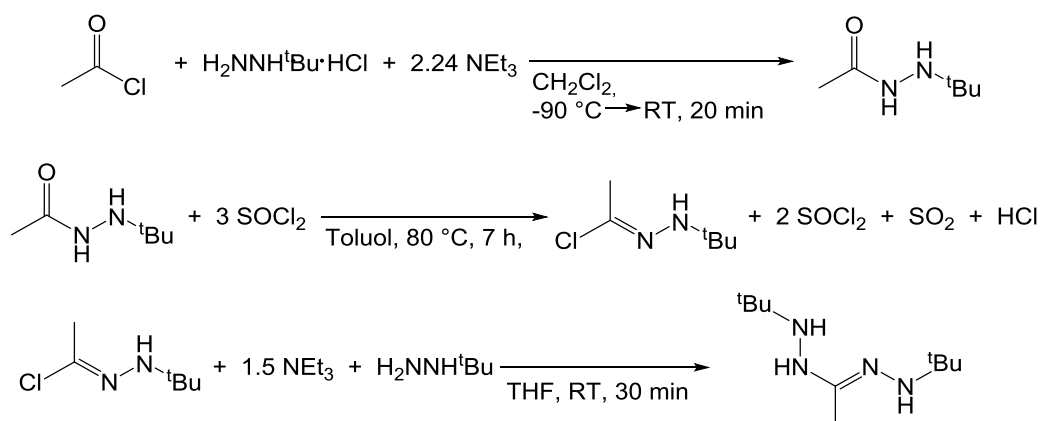
Auch wenn das Hydrazidin-Hydrochlorid in hoher Reinheit synthetisiert werden konnte, ist die Ausbeute zu gering, um für den Anwendungsprozess von Interesse zu sein. Aus diesem Grund wurden alternative Synthesewege untersucht. Sie werden im Folgenden vorgestellt.

Der in Schema 3.16 dargestellte Syntheseweg zeigt den Versuch, die zuvor beschriebene Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin (17% Ausbeute) zu optimieren, indem das in guten Ausbeuten und hoher Reinheit herstellbare *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-hydrazid als Edukt für die Synthese eingesetzt wurde. Während Stufe 1 literaturbekannt ist,^[128] basieren die Syntheseschritte zwei und drei auf der von ENDERS *et al.* durchgeführten Darstellung von *N*-Phenylbenzamidphenylhydrazon (Schema 3.15).^[129]



Schema 3.15: Darstellung von *N*-Phenylbenzamidphenylhydrazon unter Chlorierung von *N*-Phenylacetamid.^[129]

Um zu dem gewünschten Hydrazidin und damit der Vorstufe des Formazans Hdbmf zu gelangen, wurde zunächst Acetylchlorid mit *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid umgesetzt, umso *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-hydrazid in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen. Das *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-hydrazid wurde dann durch SOCl_2 chloriert, sodass *N*-*tert*-Butyl-hydrazonylchlorid erhalten wurde. Letzteres wurde schließlich durch Zugabe eines weiteren Äquivalents *tert*-Butylhydrazin *in situ* zum Hydrazidin umgesetzt, was mittels ESI-MS-Messung bestätigt wurde.

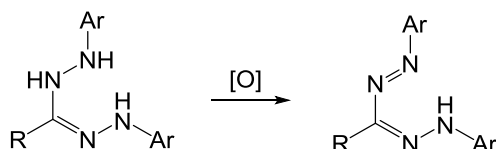


Schema 3.16: Versuch der Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid ausgehend von Acetylchlorid.

Die tiefrote Farbe und die ölige Konsistenz des erhaltenen Feststoffs deuteten aber bereits nach Beendigung der Synthese darauf hin, dass Verunreinigungen vorlagen. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen des roten Feststoffs bestätigten diese Vermutung. Eine Auftrennung des Produktgemischs war nicht erfolgreich.

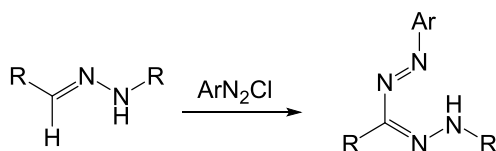
Deprotonierung und Oxidation von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid

Während die literaturbekannten Oxidationen von Hydrazidinen ausschließlich an Luft durchgeführt werden (Schema 3.17), wurden für die Oxidation von Hdbmf verschiedene Oxidationsmittel getestet.



Schema 3.17: Oxidation eines Hydrazidins durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Formazan.

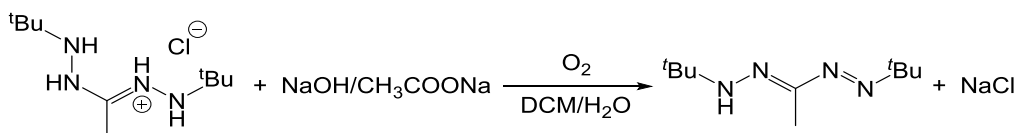
Das erste im Jahre 1884 dokumentierte Formazan 1,3,5-Triphenylformazan wurde bereits durch Sauerstoff-Oxidation des entsprechenden Hydrazidins dargestellt.^[1] Der Einsatz anderer Oxidationsmittel ist nicht bekannt, auch weil seither die Oxidation von Hydrazidinen an Bedeutung verlor. So wird bei heute gängigen Formazansynthesen kein Hydrazidin-Intermediat mehr gebildet. Stattdessen werden Hydrazoneverbindungen mit Diazoniumsalzen zum gewünschten Formazan umgesetzt (Schema 3.18; s. a. Kapitel 1.1).



Schema 3.18: Synthese eines Formazans durch Umsetzung eines Hydrazons mit einem Diazoniumsalz.

Da aliphatische Diazoniumsalze nicht stabil sind, ist der in Schema 3.18 dargestellte Reaktionsweg keine Option für die Synthese von Hdbmf.

Wie zuvor beschrieben findet eine Oxidation von 1,5-Di-*tert*-Butylhydrazidin nur im basischen Milieu statt. Der basische pH-Wert begünstigt zum einen die Oxidation und dient zum anderen zur Deprotonierung des Hydrazidin-Hydrochlorid-Intermediats. Um ein basisches Milieu zu schaffen wird eine auf den pH-Wert 10-12 eingestellte Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) langsam zugegeben. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Reaktionsgemisch schon vor der Zugabe ausreichend mit Sauerstoff in Kontakt getreten ist. Andernfalls kann es zu den bereits beschriebenen Zersetzungsreaktionen des freien Hydrazidins kommen.

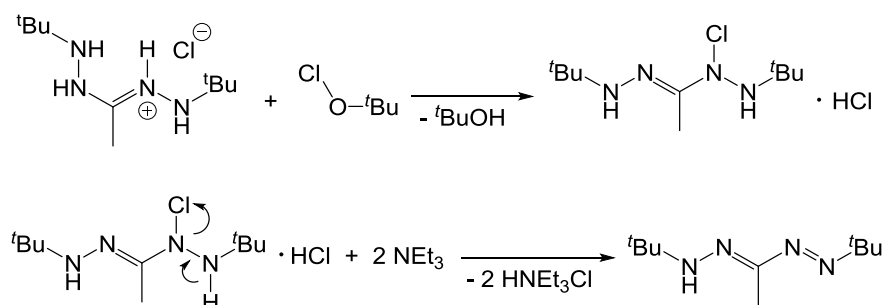


Schema 3.19: Darstellung von Hdbmf durch Oxidation von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid im basischen Milieu.

Die Oxidation des Hydrazidins verläuft nahezu quantitativ (96%) und in hoher Reinheit. Wie zuvor beschrieben, ist die Aufarbeitung des Formazans sehr aufwändig. Zudem ist die Stabilität

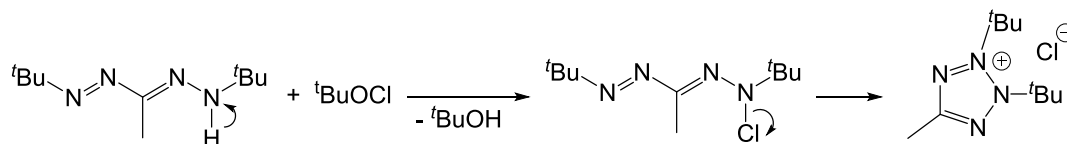
und Lagerbarkeit des Liganden begrenzt. Aus diesem Grund wurde das Formazan nach Phasentrennung für die weitere Umsetzung in der organischen Phase belassen.

Da in CVD-Prozessen der vollständige Ausschluss von Sauerstoff bzw. Wasser eine große Rolle spielt und bei der beschriebenen Synthese nahezu immer Wasserspuren in der organischen Phase verbleiben, sollte versucht werden die Oxidation unter Wasser- und Luftausschluss durchzuführen. Dazu musste ein passendes alternatives Oxidationsmittel gefunden werden. Wie bereits von MINAKATA *et al.* gezeigt wurde, kann *tert*-Butylhypochlorit (bzw. -iodid) als Oxidationsmittel genutzt werden um eine N-N-Doppelbindungen zu generieren.^[130] Ein mechanistischer Vorschlag, wie die Oxidation von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid mit *t*BuOCl ablaufen könnte, ist in Schema 3.20 dargestellt.



Schema 3.20: Möglicher mechanistischer Ablauf der Oxidation von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid durch *t*BuOCl.

Das vermeintlich elektronenreichste und sterisch am schwächsten abgeschirmte Stickstoffatom wird zunächst von *t*BuOCl chloriert. Als gute Abgangsgruppe wird dann Cl⁻ über einen E1-Mechanismus abgespalten und HCl wird eliminiert. Um Nebenreaktionen des freien Hydrazidins zu vermeiden, wurde das 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin als HCl-Salz unter Schutzgas mit *t*BuOCl versetzt. Anschließend wurden zwei Äquivalente NEt₃ zugegeben. Der Farbumschlag und die Bildung eines weißen Niederschlags ließen zunächst auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen. NMR-Messungen ergaben jedoch, dass die Reaktion sehr unselektiv verläuft. Zwar war das Formazan im Produktgemisch enthalten, gleichzeitig konnte aber mittels ESI-MS-Messung eine neuartige Verbindung detektiert werden, die durch erneute Oxidation des gebildeten Formazans entstanden sein könnte (Schema 3.21).

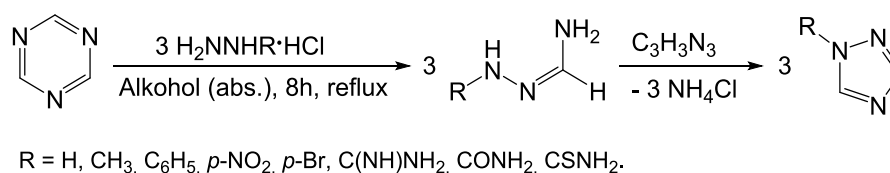


Schema 3.21: Mögliche mechanistische Erklärung zur Bildung von 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methyltetrazoliumchlorid.

Trotz der unerwünschten Nebenreaktionen konnten die Bildung einer strukturell noch nicht nachgewiesenen Verbindung, die möglicherweise durch eine zweifache Oxidation des Hydrazidins entstanden ist, nachgewiesen werden,

Hdbmf - Alternative Synthesestrategie

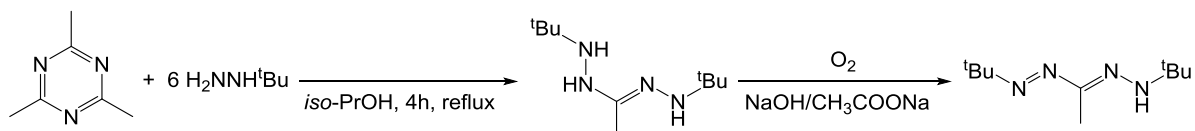
Ein für die Synthese literaturbekannter Formazane typischer Synthesebaustein ist das *s*-Triazin. Neben dem kommerziell erhältlichen unsubstituierten *s*-Triazin existiert eine Vielzahl von substituierten Triazinen. Während für die Synthese oftmals auch aromatisch substituierte Triazine eingesetzt werden, wird für die Synthese von Hdbmf das 1,3,5-Trimethyl-*s*-triazin benötigt. Letzteres wurde nach der von SCHÄFERS und PETERS beschriebenen Synthesevorschrift in hoher Reinheit dargestellt.^[131] Es wird vermutet, dass bei der Reaktion von Triazin mit sechs Äquivalenten Hydrazin die selben Intermediate und Energiebarrieren wie bei der bereits zuvor beschriebenen Reaktion zwischen Acetamidin und zwei Äquivalenten Hydrazin auftreten. So beschrieben GRUNDMANN *et al.* die Reaktion zwischen Triazin und 3 Äquivalenten eines monosubstituierten Hydrazin Hydrochlorids wie folgt.^[5]



Schema 3.22: Umsetzung von Triazin mit 3 Äquivalenten eines Hydrazin-Hydrochlorid-Derivats nach Grundmann.^[5]

Bei allen Umsetzungen eines Hydrazin-Hydrochlorids entstand zunächst das Amidrazon, welches jedoch zum Triazol weiterreagierte. Entsprechende Umsetzungen mit freien Hydrazinbasen führten ausschließlich bei monosubstituierten aromatischen Hydrazinen zu den gewünschten Formazanen. Schon 1963 vermutete GRUNDMANN, dass sich bei erfolgreicher Umsetzung zum Formazan zunächst ein Hydrazidin-Intermediat bildet. Eine erfolgreiche Isolierung eines Hydrazidins, wie sie zuvor beschrieben ist, gelang GRUNDMANN *et al.* nicht.

GRUNDMAN vermutete, dass die Hydrazidine durch „Luftsauerstoff oder überschüssiges Hydrazin“ zum Formazan oxidiert werden.^[5] Inzwischen existieren etliche Literaturstellen, die die Umsetzungen von unterschiedlich substituierten Triazinen mit zahlreichen aromatischen Hydrazinen beschreiben. Eine Umsetzung eines freien alkylsubstituierten Hydrazins findet jedoch keine Erwähnung. Dennoch sollte versucht werden, Hdbmf nach der in Schema 3.23 dargestellten Synthesestrategie herzustellen.



Schema 3.23: Versuch der Darstellung von Hdbmf durch Umsetzung von TMT mit 6 Äquivalenten *tert*-Butylhydrazin.

Dazu wurde das Hydrazin vorgelegt und das in THF gelöste Triazin sehr langsam im Argongegenstrom zu getropft. Erste massenspektrometrische Untersuchungen des Produktgemischs zeigten, dass die Reaktion sehr unselektiv verläuft. Neben sehr schwachen Signalen des erwarteten Hydrazidins und des Formazans konnte ein Signal hoher Intensität für das Amidrazon detektiert werden. Trimethyltriazin scheidet somit als geeignetes Substrat für die Hdbmf-Synthese aus.

3.1.4. Fazit

Um ein möglichst hohe Effizienz in der Synthese von Hdbmf zu erreichen, müssen folgende Punkte beachtet werden:

- Die effektivste Darstellung des freien *tert*-Butylhydrazins ist die Umsetzung von *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid mit einer stöchiometrischen Menge NEt_3 in THF. Anschließend wird filtriert und das Filtrat *in situ* umgesetzt.
- Die Synthese des Hydrazidin-Hydrochlorids aus Acetamidin-Hydrochlorid und zwei Äquivalenten *tert*-Butylhydrazin zeigt unter folgenden Bedingungen die höchste Selektivität und Ausbeute:
 - 2.2 eq Hydrazin.
 - LM: Methanol/THF
 - 16 h, RT.
 - 4 h, 70 °C, Rückflusskühlung.

- Durch die vielen Aufarbeitungsschritte der einzelnen Synthesestufen kommt es zu hohen Ausbeuteverlusten. Aus diesem Grund wird das Hydrazidin-Hydrochlorid nicht isoliert, sondern in Methanol oder THF *in situ* umgesetzt.
- Die Oxidation wird an Luft im basischen Milieu durchgeführt.
- Trimethyltriazin ist als Edukt ungeeignet.
- Das Formazan lässt sich nur schwer isolieren und ist deshalb in Methanol- oder THF-Lösung zu lagern.

3.2. Oxidation von Hdbmf zu 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methyltetrazolium-Salzen (dbmt)⁺X⁻

Durch die Oxidation von Hdbmf sollte das entsprechenden Tetrazoliumsalz 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methylterazolat-Salz (Abb. 3.5 links) erhalten werden. Mangels Vergleichsstrukturen und ähnlichen sterischen Anspruches der benachbarten *tert*-Butylgruppen am Tetrazolring, lässt sich auch die Bildung der entspannteren offenkettigen Form (Abb. 3.5 rechts) nicht ausschließen.

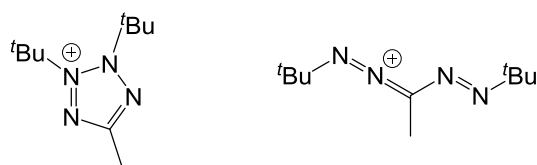


Abb. 3.5: Mögliche Reaktionsprodukte der Oxidation von Hdbmf.

Da die in Abbildung 3.5 dargestellten Kationen auf den ersten Blick sehr instabil wirken wäre auch die Bildung einer unpolaren Verbindung wie in Abbildung 3.6 gezeigt denkbar. Dabei koordiniert das Anion (in diesem Fall Cl⁻) an das Kation, um eine stabile Neutralverbindung zu bilden.

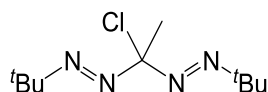
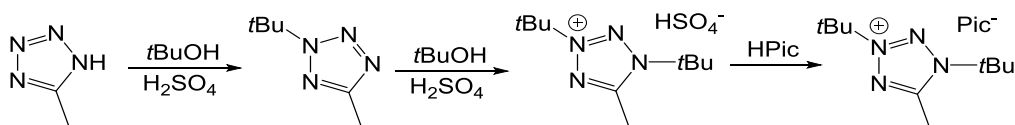


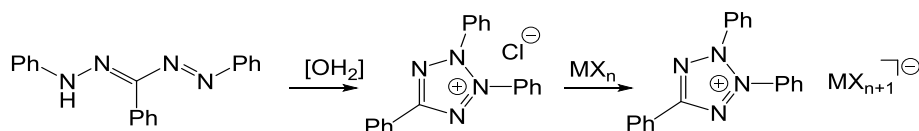
Abb. 3.6: Kovalent-gebundenes Konstitutionsisomer von (dbmt)⁺.

Durch die Oxidation von Formazanen konnten bisher ausschließlich aromatisch-substituierte Tetrazoliumsalze synthetisiert werden. Während entsprechende Salze mit benachbarten Alkylgruppen bisher nicht synthetisiert werden konnten, sind Verbindungen mit zwei *tert*-Butylgruppen, die am Ring nicht in direkter Nachbarschaft stehen, gängige Struktur motive. Die Darstellung verläuft über die schrittweise Substitution eines kommerziell erhältlichen Tetrazols (Schema 3.24).



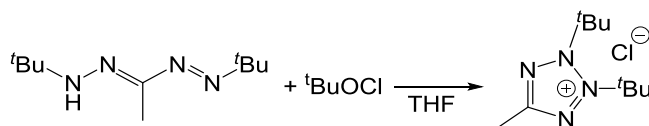
Schema 3.24: Darstellung eines alkylsubstituierten 2,4-Di-*tert*-butyl-5-methyl-tetrazoliumkations.^[132]

Um Tetrazoliumsalze mit benachbarten aromatischen Substituenten darzustellen, werden aromatischen Formazane unter Oxidation zu Halogenidsalzen umgesetzt. Aus anwendungstechnischen Gründen werden die Halogenidsalze anschließend zu Polyhalogenidmetallaten umgesetzt. Eines der bekanntesten Tetrazoliumsalze ist das 1,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid, welches bereits mit einer Vielzahl von Metallhalogenidsalzen komplexiert wurde (Schema 3.25).



Schema 3.25: Darstellung eines 2,3,5-Triphenyltetrazoliumsalzes durch Oxidation von 1,3,5-Triphenylformazan.

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben, konnte durch die Umsetzung von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin-Hydrochlorid mit ^tBuOCl ein massenspektrometrischer Nachweis für die Bildung von (dbmt)⁺ oder ein entsprechendes Konstitutionsisomer (s.o.) erbracht werden. Aus diesem Grund wurde ^tBuOCl erneut, allerdings im stöchiometrischen Verhältnis mit Hdbmf umgesetzt, um eine quantitative und selektive Umsetzung zu gewährleisten (Schema 3.26).



Schema 3.26: Versuch der Darstellung von (dbmt)Cl.

Nach Aufarbeitung des Produktgemischs konnte das Kation des Tetrazoliumsalzes zwar massenspektrometrisch nachgewiesen werden, allerdings konnte die Verbindung nicht sauber isoliert werden. Erfolgreicher verlief die Oxidation mit SOCl₂ und Pb(OAc)₄. Neben dem bereits erbrachten massenspektrometrischen Nachweis zeigten auch die NMR-Spektren saubere Signalsätze die auf die Salze (dbmt)Cl bzw. (dbmt)OAc zutreffen würden. Trotz leichter Verunreinigungen zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung mit SOCl₂ deutlich die erwarteten Signale des vermeintlichen (dbmt)Cl (Abb. 3.7).

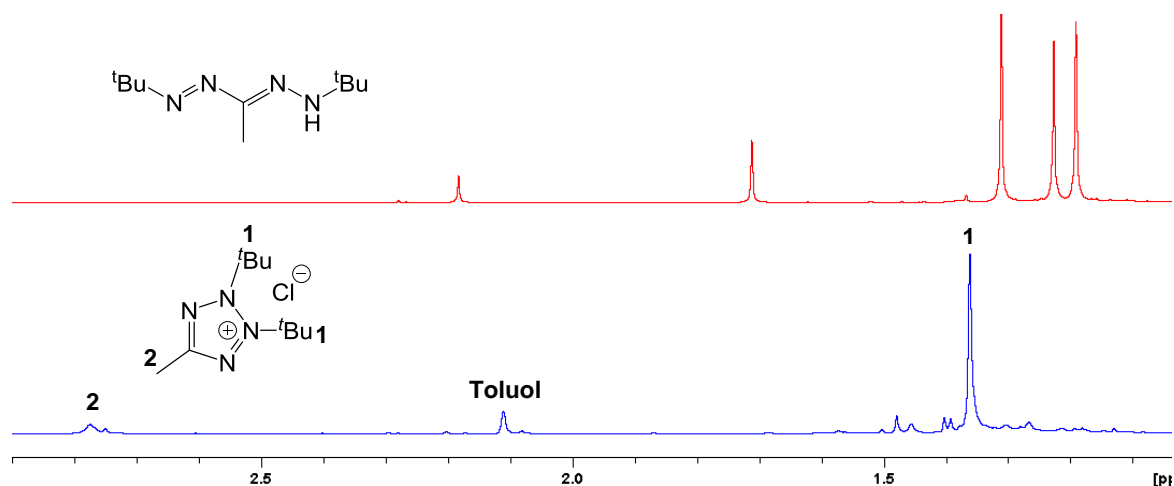
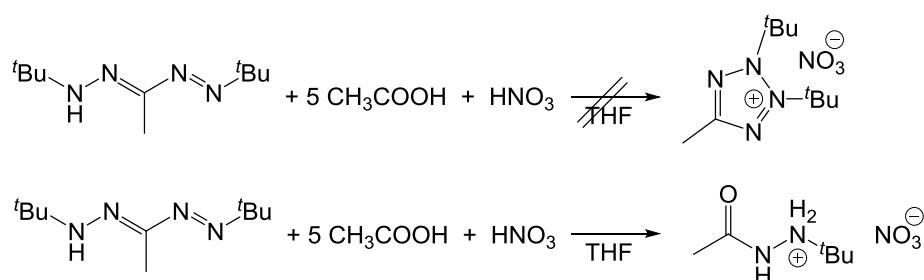


Abb. 3.7: ¹H-NMR-Spektrum von Hdbmf (rot) und (dbmt)Cl (blau) (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K).

Auffällig ist die deutliche Tieffeldverschiebung des Methylgruppen-Signals bei 2.78 ppm zu dem entsprechenden Signal im Formazan Hdbmf. Zurückführen lässt sich dieser Unterschied auf die elektronenziehende Wirkung der positiven Ladung im Ring. Die Frage welches der oben beschriebenen Konstitutionsisomere gebildet wurde lässt sich in Ermangelung einer Kristallstrukturanalyse nicht beantworten.

Bei dem Versuch, statt des gängigen Tetrazoliumchlorids ein wie von NEUGEBAUER und TRISCHMANN beschriebenes Tetrazoliumnitrat zu synthetisieren,^[13] kam es zur Hydrolyse des Formazans und Bildung von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazinium-nitrat (Schema 3.27).



Schema 3.27: Versuch der Darstellung von 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methyltetrazolium-Nitrat.

Das freie *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazin wurde bereits hinlänglich untersucht und charakterisiert. Anders verhält es sich mit den entsprechenden Kationen. Zwar findet das *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazin-Hydrochlorid in der Literatur Erwähnung,^[133] ein sinnvoller Syntheseweg und die strukturelle Charakterisierung fehlen jedoch. Aus diesem Grund soll im Folgenden auf die strukturellen Besonderheiten des *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazinium-nitrats eingegangen werden. Das Salz kristallisierte als farblose Nadeln aus Diethylether bei -30 °C in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* aus (Abb. 3.8).

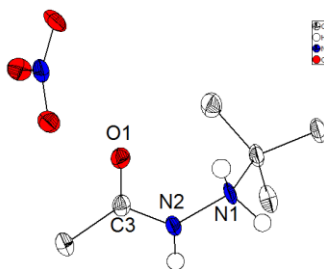
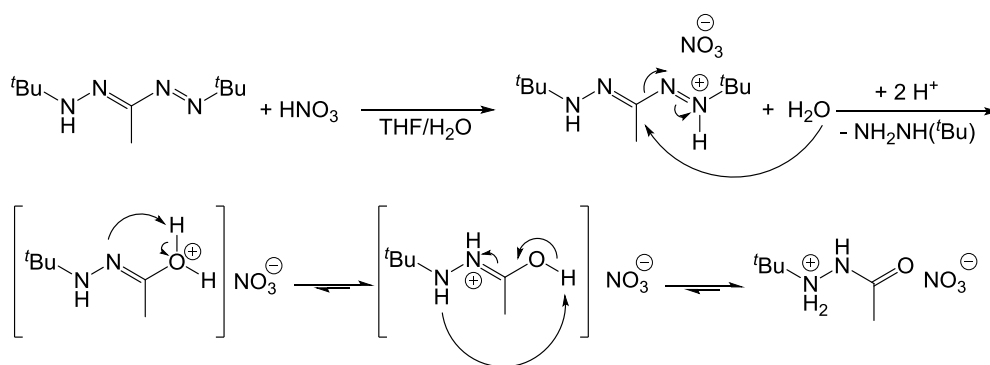


Abb. 3.8: Molekülstruktur von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazinium-nitrat. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel: N1-N2 1.426(4), N2-C3 1.329(5), O1-C3 1.231(4), C3-C4 1.496(5), N1-N2-C3 119.3(3), N2-C3-O1 121.0(3), O1-C3-C4 123.1(3).

Da die Bindungslänge C3-N2 (1.329(5) Å) und O1-C3 (1.231(4) Å) deutlich voneinander abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass hier nicht die übliche π -Delokalisierung einer klassischen Amid-Bindung vorliegt.^[122–127] Aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der *tert*-Butylgruppe kann die positive Ladung am besten an einem terminalen Stickstoffatom stabilisiert werden. Wie ausgehend vom Hdbmf durch Umsetzung mit HNO₃ das Hydrazoniumsalz entstehen konnte, zeigt der folgende postulierte Mechanismus.



Schema 3.28: Denkbare Mechanismus zur Bildung von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazinium-nitrat.

Tabelle 3.5 fasst die eingesetzten Oxidationsmittel zur versuchten Darstellung der (dbmt)-Salze und die jeweiligen analytischen Daten zusammen.

Tab. 3.5: Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Oxidations-Reagenzien mit Hdbmf (H.A. = Hochauflösung).

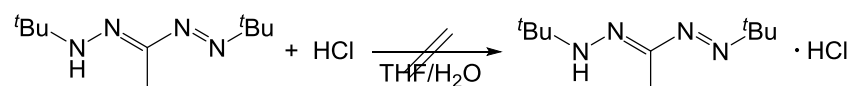
| | ESI-MS | NMR | Ausbeute |
|----------------------|--------|----------|----------|
| I ₂ | - | - | - |
| KMnO ₄ | H.A. | - | - |
| HNO ₃ | - | - | - |
| ^t BuOCl | H.A. | - | - |
| Pb(OAc) ₄ | H.A. | Unsauber | 8% |
| SOCl ₂ | H.A. | Unsauber | 15% |

3.3. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan-Salze

Neben den geringen Ausbeuten bei der Synthese von Hdbmf, stellen die Isolierung und die kurze Haltbarkeit des Liganden zusätzliche Herausforderungen dar. Um Hdbmf in eine stabile Form zu überführen sollten salzartige, stabile Derivate von Hdbmf dargesellt werden. Dazu wurden Halogenierungs- und Metallierungs-Reaktionen am Liganden durchgeführt.

3.3.1. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan-Hydrochlorid

Um das HCl-Salz von Hdbmf zu synthetisieren wurde zunächst eine 2 M HCl-Lösung bei -30 °C langsam zu einer Hdbmf-THF-Lösung getropft (Schema 3.29).

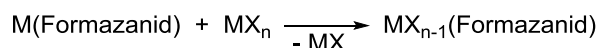


Schema 3.29: Versuch der Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan-Hydrochlorid.

Der so entstandene weiße Feststoff wurde nach erfolgreicher Aufarbeitung analytisch untersucht. Dies führte jedoch zu keinem Ergebnis, da der erhaltene Feststoff in sämtlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslich war. Das selbe Ergebnis wurde für eine entsprechende Reaktion erhalten, bei der gasförmiges HCl in die Ligandlösung eingeleitet wurde.

3.3.2. [K(dbmf)(THF)₂] 4

Wenngleich bisher nur wenig über die Synthese von Formazan-Alkalimetall-Salzen bekannt ist,^[26] so stellen sie doch eine für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen wichtige Verbindungsklasse dar. Im Hinblick auf neue Synthesestrategien zur Darstellung von Formazankomplexen stellt die Salzmetathese eine vielversprechende Alternative dar.

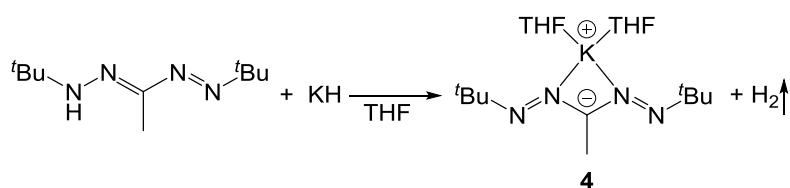


Schema 3.30: Schematischer Ablauf einer Salzmetathese zwischen einem Alkali-Formazanido-Salz und einem Metallhalogenid.

In Salzmetathese-Reaktionen der strukturell verwandten β -Diketiminat-Salze werden meist Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze eingesetzt, da die hohe Gitterenergie der gebildeten

Alkalimetallhalogenide eine starke thermodynamische Triebkraft darstellt. Aus diesem Grund sollen hier die Synthese und strukturellen Eigenschaften des Kaliumsalzes von Hdbmf beschrieben werden. Gleichzeitig soll durch die Metallierung von Hdbmf mittels basischer Alkalisalze das labile Formazan in ein stabiles, lagerbares Salz überführt werden.

Das Versetzen von Hdbmf mit KH unter wasserfreien Bedingungen erlaubte die Synthese und strukturelle Charakterisierung des entsprechenden Kaliumsalzes, welches zwar nicht quantitativ (40 %), dafür aber in lagerbarer stabiler Form und hoher Reinheit erhalten wurde.



Schema 3.31: Darstellung von [K(dbmf)(THF)₂] 4.

Die Kristallisation von [K(dbmf)(THF)₂] wurde durch langsame Diffusion von Hexan in eine THF-Produkt-Lösung herbeigeführt. Die Einkristallstrukturanalyse der gelben Nadeln bestätigte die Bildung des gewünschten Kaliumsalzes. Die Struktur weist zudem einige Auffälligkeiten auf (Tabelle 3.6).

Tab. 3.6: Relevante Bindungslängen in Å der erhaltenen Struktur von K[dbmf(THF)₂] und der bekannten Struktur von [K[PhNNC(*p*-tol)NNPh](THF)₂].

| | [K(dbmf)(THF) ₂] 4 | [K[PhNNC(<i>p</i> -tol)NNPh](THF) ₂] ^[26] |
|--------------------|--------------------------------|---|
| K1-N1 | 2.898(1) | 2.927(2) |
| K1-N3 | 2.872(1) | 2.872(2) |
| K1-N4 [*] | 2.916(1) | 2.934(2) |
| N1-N2 | 1.294(2) | 1.285(2) |
| N3-N4 | 1.306(2) | 1.306(2) |
| C1-N1 | 1.362(2) | 1.357(3) |
| C1-N3 | 1.350(2) | 1.347(3) |

Im Gegensatz zu dem strukturell vergleichbaren Lithium- β -Diketiminat (Koordination über die peripheren Stickstoffatome, Abb. 3.9), bindet das Formazanidanion über die internen Stickstoffatome des Ligandrückgrats an das Metallzentrum, sodass sich ein viergliedriger Chelatring mit Bindungslängen von 2.898(1) (**K1-N1**) und 2.875(1) (**K1-N3**) Å bildet.

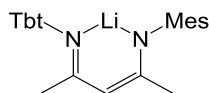


Abb. 3.9: Bindungsordnung im Lithium- β -diketiminat-Salz.^[31]

Diese Werte entsprechen in etwa den beobachteten Bindungslängen des strukturell vergleichbaren Kaliumformazansalzes $\text{K}[\text{PhNNC}(p\text{-tol})\text{NNPh}](\text{THF})_2$ (Tabelle 3.6). Das Kaliumatom in **4** interagiert zudem mit einem terminalen N-Atom ($\text{N4}^{\cdot-}$) des benachbarten Formazanidanions, sodass eine polymere Struktur resultiert. Im Gegensatz dazu liegt $[\text{K}[\text{PhNNC}(p\text{-tol})\text{NNPh}](\text{THF})_2]$ als Dimer vor. Während das Metallkation im Dimer mit dem elektronenreichem π -System ($p\text{-tol}$) wechselwirkt, kann das Kation in **4** durch die aliphatischen Kohlenstoffsubstituenten nicht zusätzlich stabilisiert werden. Dies erklärt die starke Hydrolyse-Empfindlichkeit der Verbindung.

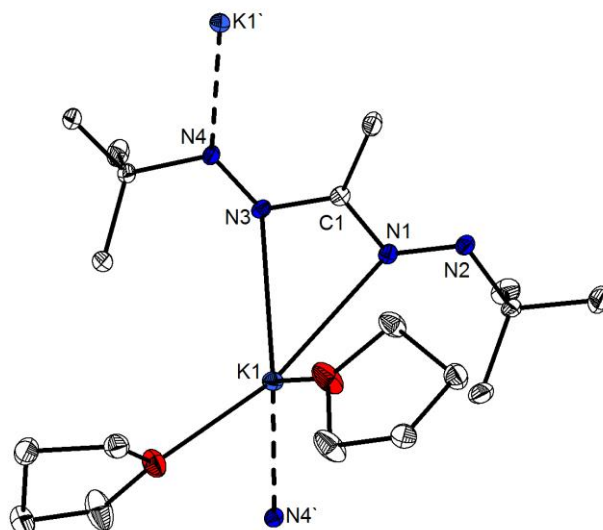


Abb. 3.10: Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{dbmf})(\text{THF})_2]$.

Ältere Beispiele von Metall-Formazan-Komplexen zeigen, dass in den meisten Fällen die Ausbildung eines 6-Ringes bevorzugt wird. Wie Abbildung 3.10 zeigt, scheinen Komplexe der Alkalimetalle wie **4** von dieser Regel abzuweichen.

Die Umsetzung von Hdbmf wurde mit weiteren Alkalimetallbasen durchgeführt: LiH, NaH, BuLi, Li(HMDS), K(HMDS). Bei keinem dieser Edukte konnte jedoch das erwartete Alkaliformazanidosalz erhalten werden. Die zugehörigen Reaktionsbedingungen und analytischen Ergebnisse sind in Kapitel 5 angegeben.

3.4. dbmf-Komplexe

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Komplexierungsreaktionen mit Hdbmf und die daraus erhaltenen Komplexverbindungen vorgestellt. Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit konnte bereits eine erste Struktur eines Gallium-dbmf-Komplexes erhalten werden.^[6] Aufgrund der schwierigen Handhabung und Instabilität des Liganden Hdbmf konnten jedoch keine sauberen, analytischen Daten zu $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (Abb. 3.11) erhalten werden. Ziel dieser Arbeit war also die vollständige Charakterisierung von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$, sowie die Darstellung weiterer Formazanidokomplexe.

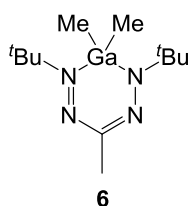
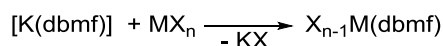
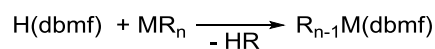


Abb. 3.11: $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ 6 - Einziger bisher bekannter (dbmf)-Komplex.^[6]

Die gesammelten Erkenntnisse zu Synthese und Eigenschaften von Hdbmf, erlaubte es, den hoch-reinen Liganden ohne Zersetzung in THF-Lösung zu lagern (Abschnitt 3.1). Die Ligand-Lösung wurde für alle durchgeführten Metallierungsreaktionen eingesetzt, wodurch Nebenreaktionen und Verunreinigungen der Metallkomplexe deutlich reduziert werden konnten. Zudem steht mit dem Kaliumsalz $[\text{K}(\text{dbmf})(\text{THF})_2]$ eine zusätzlich Alternative zur Verfügung, um unter Verwendung der Halogenidometallpräkursoren weitere Komplexverbindungen zu synthetisieren. Schema 3.32 zeigt die zwei alternativen Synthesestrategien.

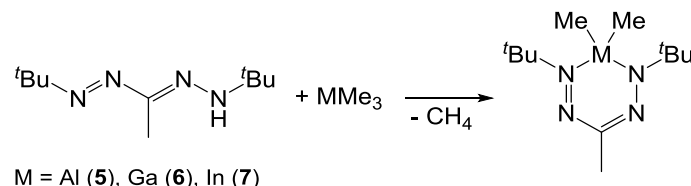


Schema 3.32: Synthesestrategien zur Darstellung von dbmf-Komplexen.

3.4.1. Gruppe 13

Alkylkomplexe

Zunächst sollten die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{dbmf})]$ **5**, $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ **6** und $[\text{Me}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ **7** synthetisiert werden. Die Komplexverbindungen wurden über folgenden Reaktionsweg dargestellt.



Schema 3.33: Darstellung der Gruppe-13-Formazanidokomplexe vom Typ $[\text{Me}_2\text{M}(\text{dbmf})]$.

Die Komplexe konnten in Form orangefarbener Öle in geringen Ausbeuten (**5**: 8%, **6**: 12%, **7**: 16%), dafür aber in hoher Reinheit dargestellt werden.

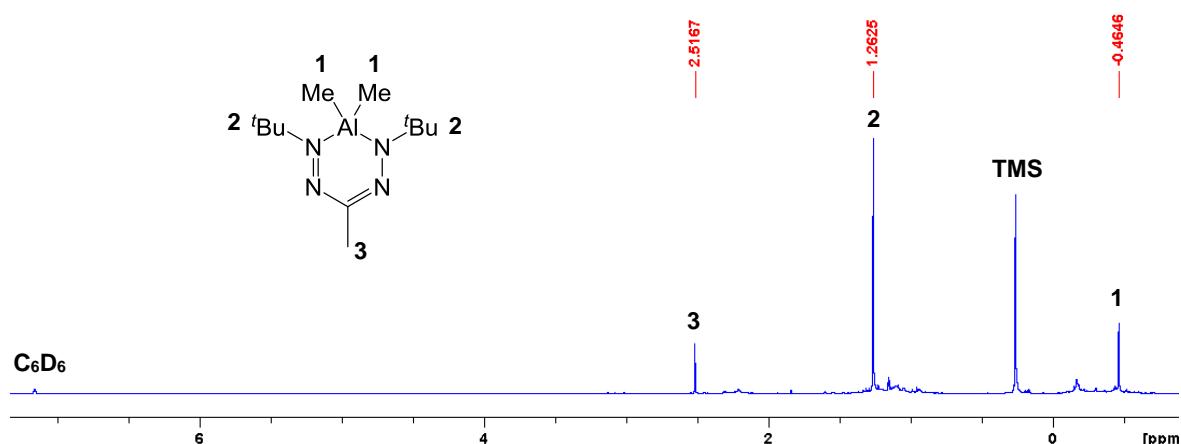


Abb. 3.12: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{dbmf})]$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K).

Abbildung 3.12 zeigt beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum des Aluminiumkomplexes **5**. Anders als der freie Ligand Hdbmf liegt der Komplex in einer starren Konfiguration vor, so dass ein einfaches Signalset bestehend aus 3 Signalen erhalten wird.

Eine Struktur des Aluminiumkomplexes konnte nicht erhalten werden. Zwar kristallisiert der Komplex bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aus, schmilzt allerdings schon bei leichtem Erwärmen, was die Messung unmöglich macht. In Abbildung 3.13 ist beispielhaft das ^{13}C -NMR-Spektrum des Galliumkomplexes **6** dargestellt.

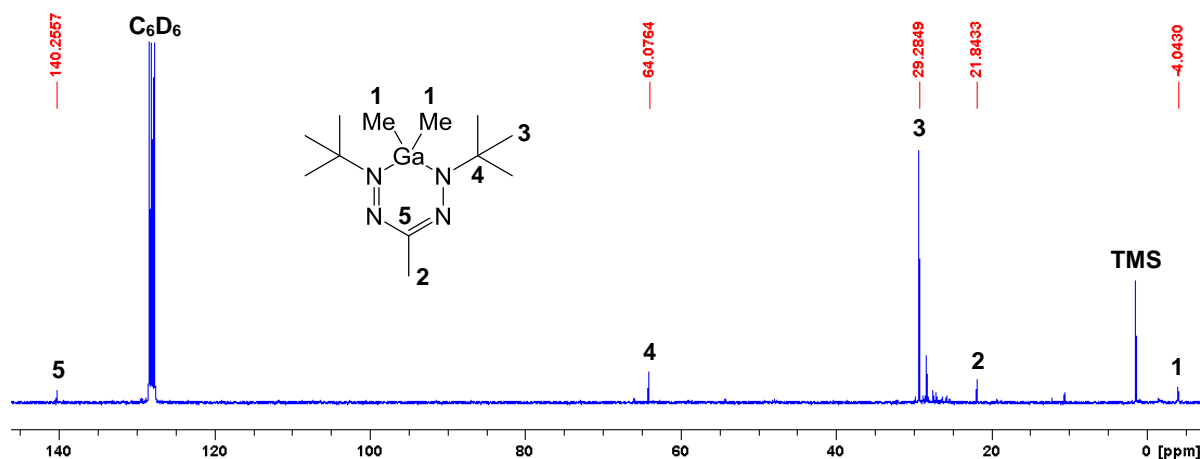


Abb. 3.13: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (C_6D_6 , 75.5 MHz, 300 K).

Neben leichten Verunreinigungen zeigt das Spektrum auch hier das erwartete Signalmuster. Die schwache Intensität des Signals bei -4.04 ppm ist charakteristisch für Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zu Gruppe-13-Metallen.

Ein überraschendes Ergebnis wurde für den Signalsatz des ^1H -NMR-Spektrum des Indiumkomplexes **7** erhalten (Abb. 3.14).

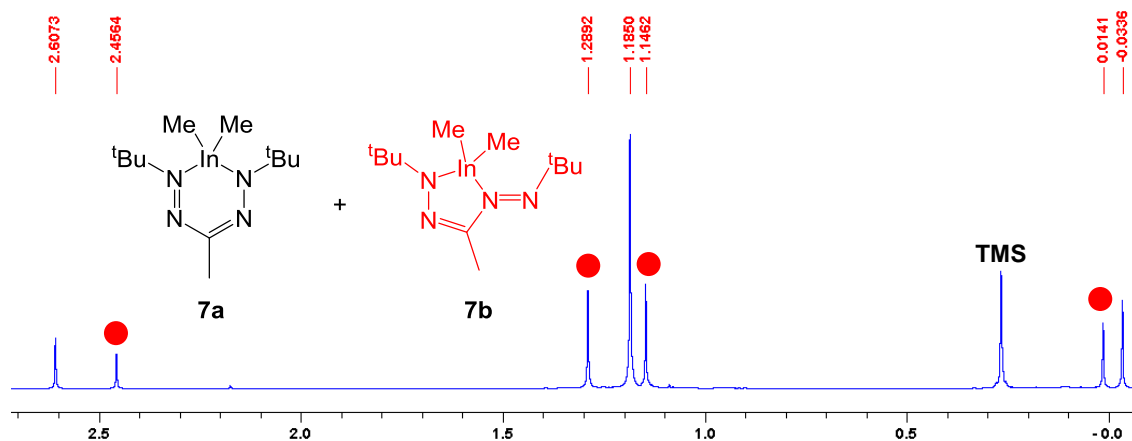


Abb. 3.14: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K).

Statt der erwarteten 3 Signale zeigt das ^1H -NMR-Spektrum 7 Signale. Für die zusätzlichen 4 Signale ist vermutlich die Bildung eines fünfgliedrigen Konstitutionsisomers **7b** verantwortlich, in dem die beiden *tert*-Butylgruppen nicht länger magnetisch äquivalent sind (Abb. 3.14, **7b**). **7b** wird durch die Koordination der Stickstoffatome N1 und N4 am Metallzentrum gebildet. Eine mögliche Ursache für die Bildung der ungewöhnlichen fünfgliedrigen Konformation könnte auf den im Vergleich zu den leichteren Homologen großen Ionenradius zurückgehen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei Formazankomplexen

der großen Metallkationen wie Zn^{2+} und Cu^+ beobachtet, während kleinere Metallkationen ausschließlich sechsgliedrige Formazankomplexe bilden (Tabelle 3.7).

Tab. 3.7: Abhängigkeit zwischen dem Ionenradius des Metallkations und der Koordinationschemie des Formazanliganden.

| Metallkation | Radius [pm] | Fünfring | Sechsring |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|
| Al^{3+} | 50 | - | Strukturell bestätigt |
| Ga^{3+} | 62 | - | Strukturell bestätigt |
| Sn^{2+} | 71 | - | Strukturell bestätigt |
| Zn^{2+} ^[104] | 74 | Strukturell bestätigt | Strukturell bestätigt |
| In^{3+} | 81 | ? | Strukturell bestätigt |
| Cu^+ | 96 | Strukturell bestätigt | Strukturell bestätigt |

Dass trotz des in Tabelle 3.7 dargestellten Trends auch der sechsgliedrige Indiumkomplex **7a** gebildet wird, ist auf die zunehmende Ringspannung im fünfgliedrigen Komplex **7b** zurückzuführen. **7a** scheint dabei thermodynamisch geringfügig stabiler zu sein, da das Isomeren-Verhältnis Sechsring/Fünfring 57:43 beträgt.

Tabelle 3.8 fasst die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Gruppe-13-Formazanido-Komplexe **5**, **6** und **7** zusammen.

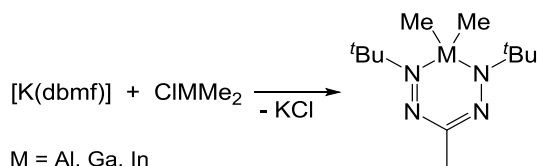
Tab. 3.8: Chemische Verschiebung [ppm] der Komplexe 5, 6 und 7 in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (LM = C_6D_6).

| | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------|------|----------------------|-------|--------------------|----------------------|--------|
| | M-Me | C(Me) ₃ | C-Me | M-Me | C-Me | C(Me) ₃ | N-C(Me) ₃ | NCN |
| $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{dbmf})]$ | -0.47 | 1.26 | 2.52 | -7.57 | 21.32 | 29.48 | 63.49 | 142.95 |
| $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ | -0.09 | 1.23 | 2.55 | -4.02 | 21.87 | 29.31 | 64.10 | 140.28 |
| $[\text{Me}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ | -0.03 | 1.19 | 2.61 | -4.66 | 18.94 | 29.21 | 63.63 | 145.89 |

Die weiteren analytischen Untersuchungen der Komplexe (**5**, **6**, **7**) verliefen weniger erfolgreich, da die Komplexverbindungen zum einen sehr leicht hydrolysieren und zum anderen als niedrig viskose Öle mit sehr geringer Oberflächenspannung und hoher Flüchtigkeit vorliegen, wodurch die Handhabung erschwert wurde. Keine der massenspektrometrischen Methoden konnte die Voraussetzungen erfüllen, um eine vorzeitige Hydrolyse bzw. Zersetzung

der Verbindungen zu vermeiden. Auch die Elementaranalyse erbrachte keine sinnvollen Ergebnisse, da die Substanzen auch aus fest verschlossenen Zinntiegeln hindurchdiffundierten.

Da die Metallierungsreaktionen nicht die erhofften Ausbeuten lieferten, sollten alternative Syntheserouten untersucht werden. Dazu wurde das Kaliumsalz [K(dbmf)] als Edukt eingesetzt und mit den heteroleptischen Metallorganyle ClAlMe₂, ClGaMe₂ und ClInMe₂ umgesetzt.



Schema 3.34: Versuch der Darstellung von Gruppe-13-Formazanido-Komplexen durch Salzeliminierung.

Die Synthese der Methylkomplexe durch Salzeliminierung führte zu ähnlichen Ergebnissen wie die zuvor beschriebenen Metallierungen. Die folgende Tabelle stellt die Ausbeuten der beiden Verfahren gegenüber.

Tab. 3.9: Ausbeuten der Methan- und der Salzeliminierung.

| | Al | Ga | In |
|--------------------|----|-----|-----|
| Methaneliminierung | 8% | 12% | 16% |
| Salzeliminierung | 7% | 8% | 16% |

Halogenidokomplexe

Eine für die CVD-Anwendung weniger geeignete Verbindungsklasse stellen halogenierte Formazanidokomplexe dar. Dennoch wächst das Interesse an Verbindungen dieser Art aufgrund ihrer außergewöhnlichen spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften.

AlCl₃, GaCl₃ und InCl₃ sind im Vergleich zu den Metallorganyle sehr kostengünstige Präkursoren, sind weniger reaktiv und können somit unter milderer Bedingungen umgesetzt werden. Zusätzlich zu den genannten Halogeniden sind auch Borhalogenide, wie bspw. BF₃ günstig erhältlich. Die Umsetzung zu Bor-Formazanido-Komplexen stellt eines der größten Einsatzgebiete arylsubstituierter Formazanidoliganden dar. Mittels CV-Experiment wurden drei Oxidationszustände der Borformazanidokomplexe detektiert (Abb. 3.15).

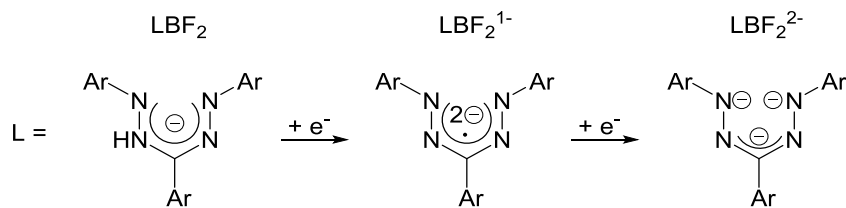


Abb. 3.15: Drei zugängliche Oxidationszustände der BF_2 -Formazanido-Komplexe durch Elektronenaufnahme des Formazanidoliganden.^[21]

Neben ihrer ausgeprägten Redoxaktivität, beeinflussen die Liganden durch ihr ausgedehntes π -System die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung. So stellen die Borformazanidokomplexe aufgrund ihrer substituenten-abhängigen optischen Eigenschaften eine interessante Farbstoffklasse dar. Da sich die photochemischen Untersuchungen bisher auf aryl-substituierte Formazanidokomplexe beschränken, sollte die in Abbildung 3.16 gezeigte Verbindung synthetisiert und das Absorptionsverhalten alkylsubstituierter Formazanidokomplexe untersucht werden.

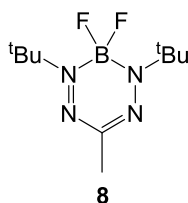
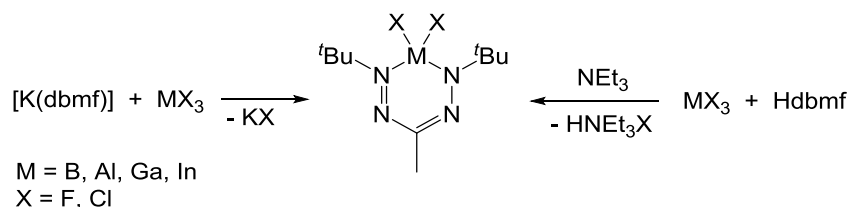


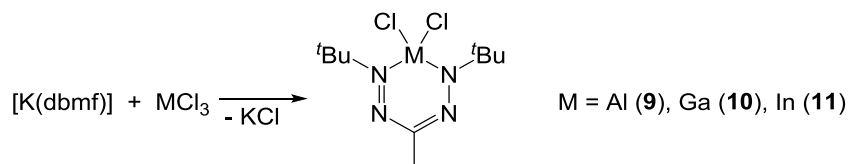
Abb. 3.16: Zielverbindung $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$.

Zur Herstellung der Halogenidoverbindungen wurden zwei unterschiedliche Synthesewege untersucht. Die in der Literatur beschriebenen BF_2 -Formazanido-Komplexe werden ausschließlich durch Deprotonierung des Formazans durch die Hilfsbase NEt_3 und anschließendem Angriff des Formazantanion an BF_3 hergestellt. Da das Kaliumsalz von Hdbmf isoliert werden konnte, stellt die nukleophile Alkylierung des Metalls eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von **8** dar.



Schema 3.35: Synthesestrategien für die Darstellung von Halogenido-Gruppe-13-Formazankomplexen.

Für die schweren Homologen der Gruppe 13 (Al, Ga, In) gibt es keine Literaturbeispiele eines halogenierten Formazanidokomplexes. Dennoch konnten die Metallchloride der Form MCl_3 ($M = Al, Ga, In$) unter Eliminierung von KCl zu den Verbindungen $[Cl_2Al(dbmf)]$, $[Cl_2Ga(dbmf)]$, $[Cl_2In(dbmf)]$ umgesetzt werden.



Schema 3.36: Darstellung der Gruppe-13-Chlorido- Komplexe.

Dabei wurde **9** in sehr geringer Ausbeute und Reinheit synthetisiert. Verantwortlich dafür könnte die aus Aluminiumchlorid und Spuren von Wasser gebildete Salzsäure sein. Diese könnte durch vorzeitige Protonierung des Liganden und anschließender Reaktion mit $AlCl_3$ weitere Säure freisetzen, die die Bildung des gewünschten Komplexes erschwert. Der entsprechende Galliumkomplex **10** zeigt ebenfalls eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Wasser, sodass die erfolgreiche Synthese ausschließlich mittels NMR-Messung nachgewiesen werden konnte. Sowohl der Aluminium- als auch der Galliumkomplex liefern einfache Signalmuster im 1H -NMR-Spektrum. Da sowohl die Anzahl als auch das Integral der Alkylsignale mit denen des Edukts $[K(dbmf)]$ übereinstimmen, kann eine erfolgreiche Umsetzung nur anhand der chemischen Verschiebung nachgewiesen werden. Die Alkyl-Signale, wie hier im Fall von **10** (Abb. 3.17; rot), unterliegen einer deutlichen Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu den Signalen des eingesetzten Kaliumsalzes (Abb. 3.17; blau).

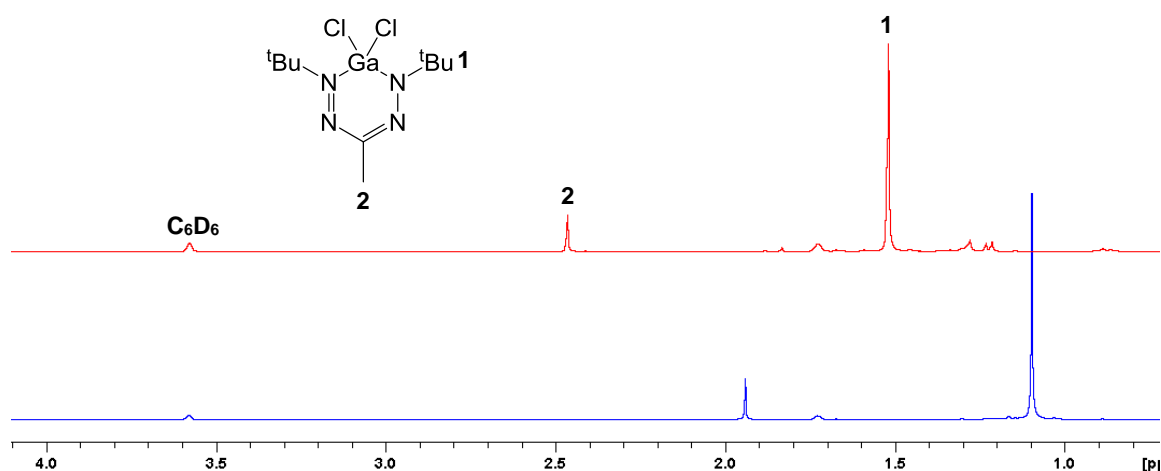


Abb. 3.17: 1H -NMR-Spektrum von $[K(dbmf)]$ (blau) und $[Cl_2Ga(dbmf)]$ (rot) (d^8 -THF, 300.1 MHz, 300 K).

Die entsprechenden Signale des Aluminiumkomplexes sind im Vergleich zum Galliumkomplex leicht hochfeld-verschoben. Außerdem zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Aluminiumkomplexes Signale von Verunreinigungen, die nicht zugeordnet werden konnten. Hierfür könnte die bereits erwähnte Protolyseneigung des Aluminiumchlorids verantwortlich sein.

Auch die Synthese der Galliumverbindung **10** verläuft nicht ohne Nebenreaktionen. So konnten zwar saubere NMR-Spektren und eine Hochauflösung durch LIFDI-MS-Messungen des Galliumkomplexes erhalten werden, zuvor wurde jedoch durch Kristallbildung ein entstandenes Nebenprodukt, das 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl_3)-5-methyltetrazol **12**, in einer Ausbeute von 10% abgetrennt (Abb. 3.18).

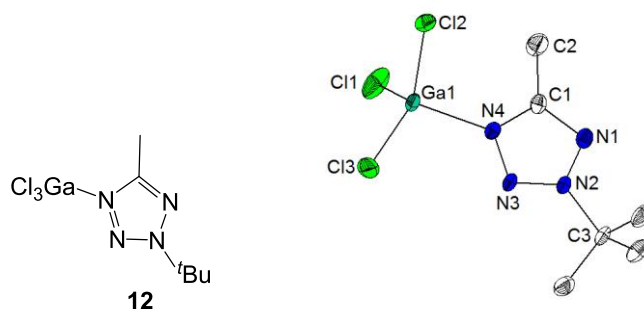
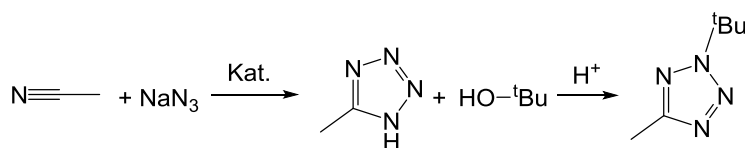


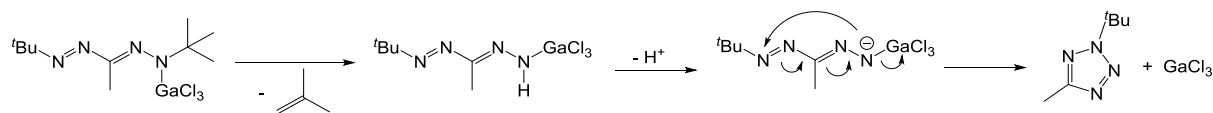
Abb. 3.18: Valenzstrichformel und Molekülstruktur von 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl_3)-5-methyltetrazol **12. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-N1 1.323(3), N1-N2 1.339(3), N2-N3 1.298(3), N3-N4 1.335(3), C1-N4 1.354(3), Ga1-N4 1.974(2), N1-C1-N4 110.0(2), C1-N1-N2 102.6(2), N1-N2-N3 114.9(2), N2-N3-N4 104.3(2), N3-N4-C1 108.2(2).**

12 kristallisierte als orangefarbene Nadeln aus einer auf 0 °C gekühlten Hexanlösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elektronendichte scheint gleichmäßig auf das konjugierte Ringsystem verteilt zu sein, wodurch einheitliche Bindungslängen zwischen den Ringatomen resultieren. Beim Vergleich der Winkel innerhalb des Tetrazolrings mit den entsprechenden Winkeln des unsubstituierten α -1-H-1,2,3,4-Tetrazols^[134] zeigen sich deutliche Abweichungen. Verantwortlich dafür ist die Abstoßung zwischen den Substituenten in den Positionen C1, N2 und N4. Die Bildung von **12** überrascht, bedenkt man, dass Tetrazole standardmäßig über folgenden Syntheseweg dargestellt werden.



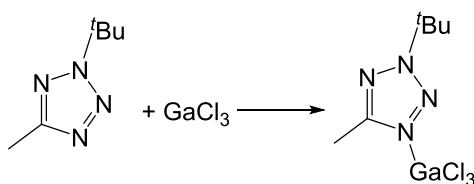
Schema 3.37: Darstellung zweifachsubstituierter Tetrazole.^[135,136]

Die Bildung des in Abbildung 3.18 gezeigten Nebenprodukts 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl₃)-5-methyltetrazo spricht dafür, dass GaCl₃ eine Isobuten-Eliminierung induziert, wodurch eine *tert*-Butyleinheit verloren geht. Anschließend kann es unter Deprotonierung zum Ringschluss kommen (Schema 3.38).



Schema 3.38: Mögliche mechanistische Erklärung für die Bildung eines Tetrazols aus der Umsetzung von [K(dbmf)] mit GaCl₃.

Aufgrund der hohen Elektronendichte im Tetrazol-Ring kann das freigesetzte GaCl₃ abschließend ein Addukt mit dem nun sterisch nicht mehr abgeschirmten Stickstoffatom N4 ausbilden (Schema 3.39).



Schema 3.39: Adduktbildung des Tetrazols mit überschüssigem GaCl₃.

Die Bildung von **12** gibt weiterhin Aufschluss darüber, wieso die in Kapitel 3.2 beschriebene Oxidation von Hdbmf nicht das gewünschte Tetrazoliumsalz lieferte. Auch hier kann der Ringschluss durch die sterische Abstoßung der benachbarten *tert*-Butylgruppen verhindert worden sein.

Neben **12** konnte bei der Synthese von [Cl₂Ga(dbmf)] ein weiteres Nebenprodukt isoliert und strukturell charakterisiert werden. Da der gewünschte Galliumkomplex **10** auch in Hexan löslich ist, konnte das Nebenprodukt [GaCl₄][H₂dbmf] **13** durch Extraktion mit Hexan abgetrennt werden und aus einem Toluol/Hexan-Gemisch als orangefarbene Nadeln auskristallisiert werden (Abb. 3.19).

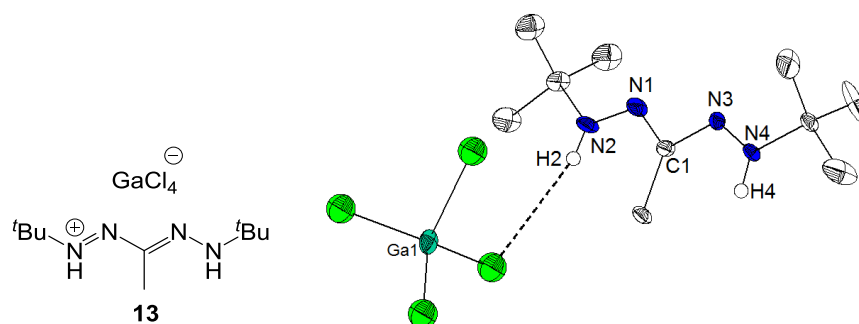
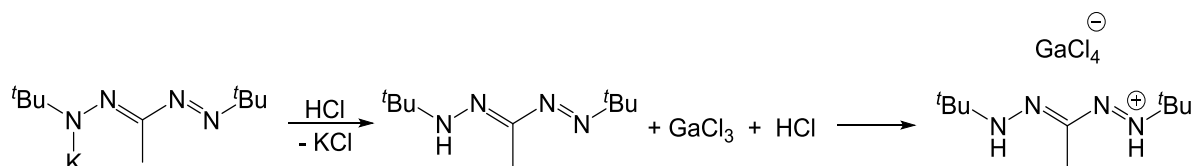


Abb. 3.19: Nebenprodukt aus der Darstellung von $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.280(3), N2-C3 1.337(4), C3-N4 1.335(4), N4-N5 1.275(4), C3-C8 1.495(4), N1-N2-C3 120.0(3), N2-C3-N4 109.9(3), C3-N4-N5 119.5(3), N2-C3-N8 126.1(3), N4-C3-C8 124.0(3).

Mit der strukturellen Charakterisierung von **13** gelang erstmals die Beschreibung eines zweifach protonierten Formazoniumkations. Das Kation nimmt dabei die selbe Konformation (*E*, *s-trans*, *E*) wie das neutrale einfach protonierte Formazan ein. Wie schon beim Hydrazidin-Hydrochlorid ist die positive Ladung formal auf die $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ -Einheit verteilt, da das Carbeniumion durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome stabilisiert wird. Die gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte spiegelt sich auch in den fast identischen Bindungslängen C3-N2 (1.337(4) Å) und C3-N4 (1.335(4) Å) wieder. Die starke Delokalisierung der Ladung macht sich aber auch im übrigen Teil des Ligandrückgrats bemerkbar. So sind die N-N-Bindungen N1-N2 (1.280(3) Å) und N4-N5 (1.275(4) Å) deutlich kürzer als gewöhnliche N-N-Einfachbindungen.

Die Bildung von **13** ist ein weiterer Indiz, dass die Darstellung der Halogenidkomplexe keine hohe Selektivität aufweist und HCl-Spuren in den Metallhalogenidpräkursoren zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Da bereits einfachste Protonierungsreaktionen von Hdbmf fehlschlagen (Abschnitt 3.3.1), könnte der Mechanismus, der zur Bildung von **13** geführt hat, Aufschluss über die Synthese der Formazoniumkationen geben. Die Bildung des Formazoniumkations zeigt, dass HCl in Gegenwart von LEWIS-Säuren wie GaCl_3 möglicherweise nicht zu der in Kapitel 3.3.1. vermuteten Zersetzung des Formazans führt. Gleichzeitig spielt das $[\text{GaCl}_4]$ -Anion möglicherweise eine entscheidende Rolle als Stabilisator des Formazoniumkations. Im Folgenden ist der vermeintliche Mechanismus zur Bildung von **13** dargestellt.



Schema 3.40: Vorschlag für den Mechanismus der Bildung von $[\text{GaCl}_4][\text{H}_2\text{dbmf}]$.

Würde die selektive Synthese von **13** gelingen, könnten so neue Erkenntnisse über die Basizität von Formazanen gewonnen werden.

Wesentlich selektiver scheint die Umsetzung von $[\text{K}(\text{dbmf})]$ mit InCl_3 zu verlaufen. Dafür sind möglicherweise der große Radius des Indiumatoms und die geringere LEWIS-Acidität von InCl_3 verantwortlich. Dass sich neben dem erwarteten Indiumkomplex $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ ein weiteres Produkt gebildet hatte, konnte bereits im Produktgemisch optisch festgestellt werden. So hatte sich neben den mittels Einkristallstrukturanalyse untersuchten gelben kristallinen Nadeln des erwarteten Indiumkomplexes **11** ein orangefarbener Feststoff gebildet, der nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Die NMR-Messungen deuten darauf hin, dass sich, wie schon bei der Synthese des analogen Methylkomplex $[\text{Me}_2\text{In}(\text{dbmf})]$, ein fünf-gliedriges Konstitutionsisomer gebildet hat (Abb. 3.20).

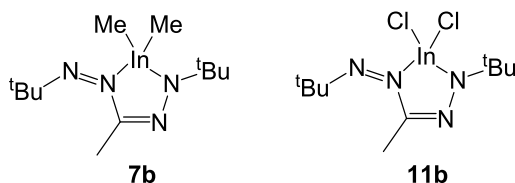


Abb. 3.20: Mögliche Nebenprodukte bei der Darstellung von $[\text{Me}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ und $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$.

Da die Elementaranalyse des Produktgemischs die erwartete Zusammensetzung für **11** bestätigte, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukt um ein Konstitutionsisomer handelt.

Zwar war eine Auftrennung des Isomerengemischs nicht erfolgreich, jedoch konnten die gelben, kristallinen Nadeln röntgenkristallografisch untersucht werden (Abb 3.21).

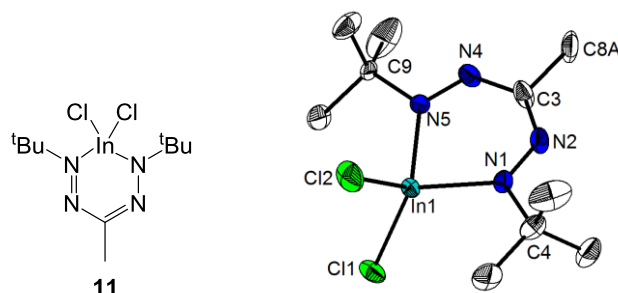


Abb. 3.21: Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:
 N1-N2 1.291(2), N2-C3 1.339(2), C3-N4 1.349(2), N4-N5 1.294(2), In1-N1 2.123(1), In1-N5
 2.124(1), In1-Cl1 2.354(1), In1-Cl2 2.355(1), N1-N2-C3 124.7(2), N2-C3-N4 132.1(1), C3-N4-N5
 124.3(1), N4-N5-In1 125.5(1), N5-In1-N1 87.4(1), In1-N1-N2 125.6(1), Cl1-In1-Cl2 106.6(2).

11 kristallisierte durch nahezu vollständiges Entfernen des Lösungsmittels (Hexan) und anschließendes Abkühlen auf 0 °C aus. Der Komplex kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur zeigt eine verzerrt-tetraedrische Koordination am Metallkation In^{3+} . Zwei Koordinationsstellen werden von den äußeren Stickstoffatomen des deprotonierten Liganden besetzt. Vervollständigt wird die Koordinationssphäre durch zwei Chlorsubstituenten. Neben ausgewählten Bindungslängen und -winkeln von **11** sind in Tabelle 3.10 auch entsprechende Werte der in Abbildung 3.22 dargestellten Gruppe-13-Formazanido-Komplexe aufgelistet.

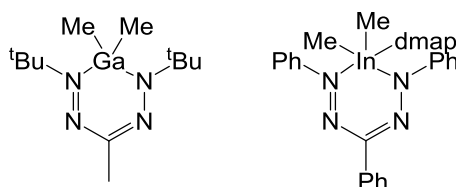


Abb. 3.22: Valenzstrichformeln von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ und $[\text{Me}_2\text{In}(\text{tpf})(\text{dmap})]$.

Tab. 3.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Cl₂In(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)] und [Me₂In(tpf)(dmap)].

| | [Cl ₂ In(dbmf)] 11 | [Me ₂ Ga(dbmf)] ^[6] 6 | [Me ₂ In(tpf)(dmap)] ^[27] |
|----------|--------------------------------------|--|---|
| M-N1 | 2.123(2) | 1.994(1) | 2.451(1) |
| M-N5 | 2.124(2) | 1.989(2) | 2.269(1) |
| M-R1 | 2.354(1) | 1.964(2) | 2.153(2) |
| M-R2 | 2.355(1) | 1.972(2) | 2.155(2) |
| N1-N2 | 1.291(2) | 1.302(2) | 1.293(2) |
| N4-N5 | 1.294(2) | 1.303(2) | 1.322(2) |
| N2-C3 | 1.339(2) | 1.350(2) | 1.356(2) |
| C3-N4 | 1.349(2) | 1.342(2) | 1.339(2) |
| N1-M-N5 | 87.4(1) | 86.0(6) | 69.7(1) |
| R1-M-R2 | 106.6(2) | 120.5(9) | 137.7(1) |
| M-N1-N2 | 125.6(1) | 120.0(1) | 116.7(1) |
| M-N5-N4 | 125.5(1) | 119.2(1) | 119.8(1) |
| N1-N2-C3 | 124.7(2) | 121.0(2) | 120.5(1) |
| N2-C3-N4 | 132.1(2) | 127.2(2) | 128.5(1) |
| C3-N4-N5 | 124.3(2) | 121.5(2) | 119.9(1) |

* M = Ga, In; R = Cl, Me.

Im Folgenden sollen die Kristallstrukturen von **11** und [Me₂Ga(dbmf)] verglichen werden. Folgende Merkmale treffen auf beide Komplexe zu: (a) Der N₄C-Ring ist nahezu planar. (b) Die Distanzen zwischen den Ringatomen N-N und C-N liegen im Bereich von 1.291(2)-1.303(2) Å und 1.339(2)-1.350(2) Å, was den Doppelbindungscharakter hervorhebt. (c) Im MN₄C-Ring ist der N-M-N-Winkel der Spitzeste (unter 90°); wohingegen die übrigen Winkel alle größer als 110° sind. Der größte Winkel (N2-C3-N4 132.1(2)°) wurde für die C3-Position des Galliumkomplexes ermittelt. Der auffälligste Unterschied zwischen den Komplexen ist die Position des Metallkations. Während der Metallazyklus InN₄C nahezu planar ist, liegt das Galliumkation deutlich außerhalb der Ringebene (Abb. 3.23).

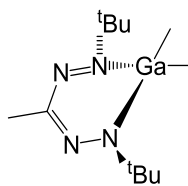


Abb. 3.23: Das Galliumatom liegt deutlich außerhalb der Ringebene, wodurch eine gefaltete Komplexstruktur entsteht.^[6]

Die Grad der Faltung wird durch den Diederwinkel zwischen den Flächen N1-N2-C3-N4-N5 und N1-M-N5 (M = Ga, In) ausgedrückt. Die Werte sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

Tab. 3.11: Diederwinkel zwischen den Flächen N1-N2-C3-N4-N5 und N1-M-N5 (M = Ga, In) der Formazanidokomplexe [Cl₂In(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)] und [Me₂In(tpf)(dmap)].

| Diederwinkel zwischen N ₄ C- und MN ₂ -Ebene (°) | |
|--|---------|
| [Cl ₂ In(dbmf)] | 4.9(1) |
| [Me ₂ Ga(dbmf)] | 38.1(1) |
| [Me ₂ In(tpf)(dmap)] | 49.1(1) |

Das Phänomen der unterschiedlichen Diederwinkel konnte bereits bei den Triphenylformazan-Komplexen der Gruppe-13-Metalle Al, Ga, In, sowie bei zahlreichen β -Diketiminat-Komplexen verschiedenster Elemente beobachtet werden.^[45,46,137–152] POWER *et al.* konnte bei seinen Untersuchungen der Gruppe-13- β -Diketiminat-Komplexe herausfinden, dass das Metallkation und dessen Größe dabei keinen Einfluss auf die Faltung des Ringsystems haben (Tabelle 3.12).^[47]

Tab. 3.12: Diederwinkel zwischen den Flächen N1-N2-C3-N4-N5 und N1-M-N5 (M = Ga, In) der von POWER *et al.* untersuchten Gruppe-13- β -Diketiminat-Komplexe.^[47]

| Diederwinkel zwischen N ₂ C ₃ - und MN ₂ -Ebene (°) | |
|--|------|
| Dipp ₂ nacnacAlCl ₂ | 25.0 |
| Dipp ₂ nacnacGaCl ₂ | 23.8 |
| Dipp ₂ nacnacInI ₂ | 25.3 |

Allerdings konnte er einen Zusammenhang zwischen dem N-M-N-Winkel und dem Grad der Faltung feststellen. Je spitzer der N-M-N-Winkel ist, desto stärker weicht die Position des Zentralatoms von der Ringebene ab. Wenngleich die N-M-N-Winkel der bisher diskutierten Verbindungen sehr ähnliche Werte aufweisen ([Me₂Ga(dbmf)]: 86.5(1), **11**: 87.4(1)), so kann

doch bestätigt werden, dass der schmalere Winkel bei dem stärker gefalteten Galliumkomplex auftritt. POWER konnte außerdem herausfinden, dass die Abweichung vom planaren Verhalten für β -Diketiminat-Komplexe mit Alkylsubstituenten am Metall ($\text{Dipp}_2\text{nacnacInMe}_2$: 146.8°) deutlich kleiner ist als bei entsprechenden Halogenid-Derivaten ($\text{Dipp}_2\text{nacnacInI}_2$: 156.2°).^[47] Dieser Unterschied wird durch die verstärkt polarisierten Metallkationen in den Halogenidderivaten, den dadurch verkürzten M-N-Bindungen und dem daraus resultierenden spitzeren N-M-N-Winkel verursacht. Diese Beobachtung kann für die untersuchten Formazankomplexe nicht bestätigt werden. So weist der methyl-substituierte Galliumkomplex eine deutlich stärkere Faltung sowie kürzere M-N-Bindungen als der halogenid-substituierte Indiumkomplex **11** auf. An diesen Werten lässt sich erkennen, dass bei Gruppe-13-Formazanidokomplexen nicht die Polarität des Metallkations sondern die starke sterische Abstoßung zwischen Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen zu größeren *out-of-plane*-Abständen führt.

Der einzige weitere bekannte Indium-Formazan-Komplex $[\text{Me}_2\text{In}(\text{tpf})(\text{dmap})]$ (Abb. 3.24) wurde von SUNDERMEYER *et al.* synthetisiert und weist im Vergleich zu **11** eine starke Faltung des Ringsystems ($49.1(1)^\circ$) auf.

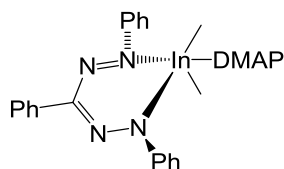


Abb. 3.24: Gefalteter Indium-Formazan-Komplex.^[27]

Dafür verantwortlich ist vor allem die durch den dmap-Liganden erhöhte Koordinationszahl. Durch den zusätzlichen sterischen Anspruch am Metallzentrum wird das Metallkation verstärkt aus der Ringebene gedrückt.

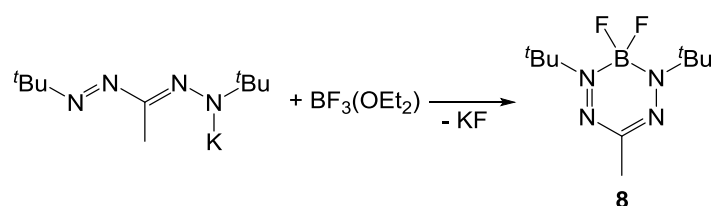
Tabelle 3.13 fasst die Strukturmerkmale aller strukturell charakterisierter Gruppe-13-Formazanidokomplexe zusammen.

Tab. 3.13: Strukturelle Merkmale der röntgenkristallografisch charakterisierten Gruppe-13-Formazanido-Komplexe.

| Verbindung | Strukturform |
|---|--------------|
| $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ 11 | planar |
| $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ 6 | gefaltet |
| $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{tpf})]$ | planar |
| $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{tpf})]$ | planar |
| $[\text{Me}_2\text{In}(\text{tpf})(\text{dmap})]$ | gefaltet |

In Abwesenheit eines Coliganden (dmap) scheinen die Metallazyklen, abgesehen von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$, die planare Konformation zu bevorzugen. Dies unterscheidet sie von den Gruppe-13- β -Diketiminat-Komplexen, bei denen das Metall immer deutlich außerhalb der Ringebene liegt.

Anders als bei den Komplexen der schweren Homologen, ist das Wissen über die Synthese und die physikalischen Eigenschaften von Bor-Formazanido-Komplexe fortgeschritten. So sind die Verbindungen aufgrund ihrer außergewöhnlichen photo- und elektrochemischen Eigenschaften als Sensoren, OLEDs oder fluorescent imaging agents einsetzbar.^[101] In Ermangelung entsprechender alkylsubstituierter Bor-Formazanido-Komplexe sollte $[\text{K}(\text{dbmf})]$ ebenfalls mit BF_3 zur Reaktion gebracht werden (Schema 3.41).

**Schema 3.41: Darstellung von $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$.**

Trotz des weiten Spektrums bekannter BF_2 -Formazanido-Komplexe, konnte das gewünschte Produkt nur in sehr geringer Ausbeute synthetisiert werden. Die Charakterisierung von $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$ erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Das ^1H -NMR-Spektrum des Borkomplexes zeigt das erwartete Signalmuster (Abb. 3.25).

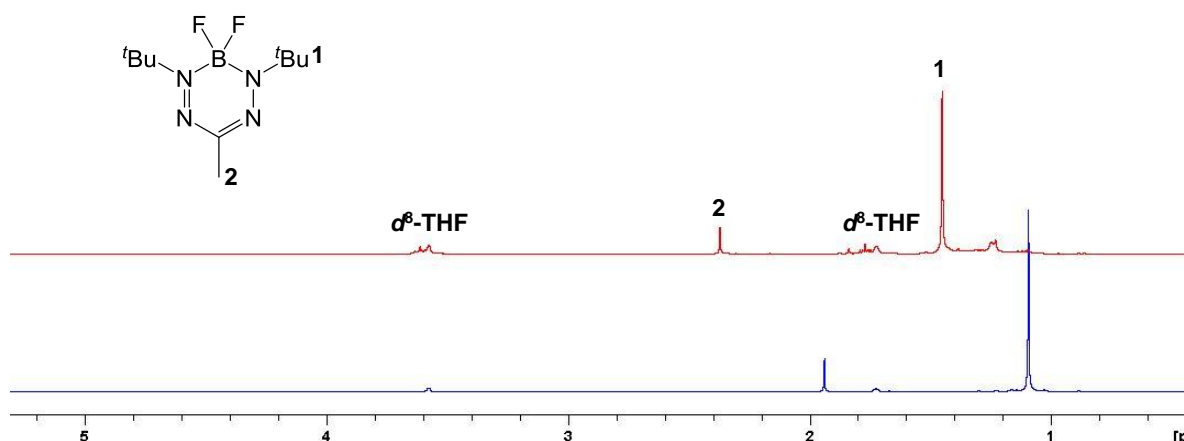
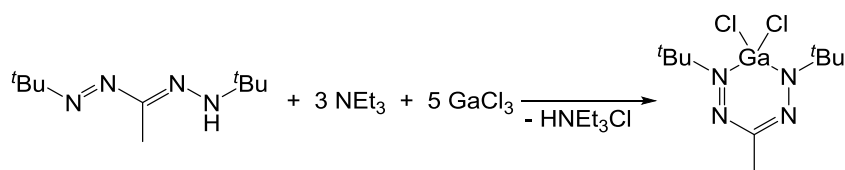


Abb. 3.25: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (blau) und $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$ (d^8 -THF, 300.1 MHz, 300 K).

Auch hier scheint die starke Protolyseneigung verantwortlich für die Instabilität von $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$ zu sein. Die literaturbekannten, *N*-Aryl-substituierten Fluorborformazanido-Komplexe sind so stabil, dass die Komplexe unter wässrigen Bedingungen aufgearbeitet werden.^[21]

Wie zu Anfang dieses Kapitels beschrieben, ist die Darstellung der Halogenidkomplexe **8**, **9**, **10** und **11** ausgehend vom protonierten Liganden unter Ausfällen von Triethylammoniumchlorid eine alternative Synthesestrategie. Allerdings konnten auf diesem Syntheseweg keine sauberen Halogenidkomplexe erhalten werden. Einzig die NMR-Spektren des Galliumkomplexes deuteten auf eine erfolgreiche Umsetzung hin (Schema 3.42). Da aber sowohl die Reinheit als auch die Ausbeute sehr gering ausfielen, wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt.



Schema 3.42: Versuch der Darstellung von $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ unter Deprotonierung von Hdbmf und anschließendem Ausfällen von Triethylammoniumchlorid.

Hydridokomplexe

Da weder Halogenido- noch Alkyl-Formazanido-Komplexe ideale CVD-Präkursoren darstellten, sollte Hdbmf durch Umsetzung mit Metallhydriden zu leicht flüchtigen und zersetzlichen Hydridokomplexen der in Abbildung 3.26 dargestellten Form umgesetzt werden.

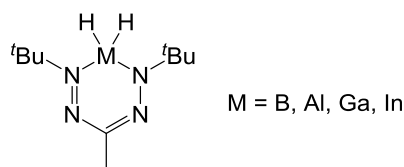
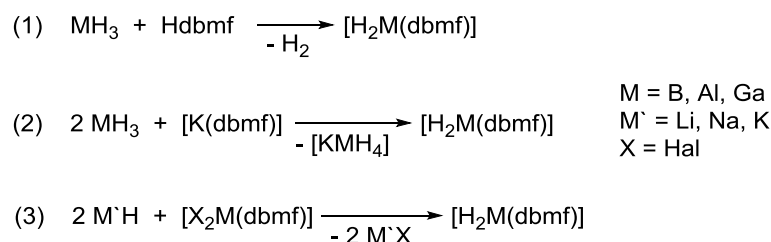


Abb. 3.26: Hydrido-dbfm-Komplexe der Gruppe-13-Elemente.

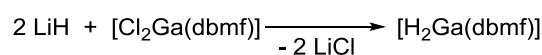
Für die Umsetzung mit Hdbmf bzw. $[K(dbfm)]$ wurden das kommerziell erhältliche $[BH_3(THF)]$ und die in der Arbeitsgruppe dargestellten und *in situ* umgesetzten Metallhydride $[AlH_3(NMe_3)]$ und $[GaH_3(NMe_3)]$ eingesetzt.

Für die Darstellung der Hydridokomplexe wurden drei Synthesestrategien verfolgt und untersucht (Schema 3.43).



Schema 3.43: Synthesestrategien zur Darstellung von Hydrido-dbfm-Komplexen der Gruppe-13-Elemente.

Da weder durch die Metallierungsreaktion von Hdbmf (1), noch durch Metallaustausch (2) die gewünschten Hydridokomplexe isoliert werden konnten, soll auf diese beiden Synthesewege nicht weiter eingegangen werden. Verantwortlich für die unbefriedigenden Ergebnisse ist vermutlich die extrem leichte Zersetzung der Hydridokomplexe. Auch die Hydrierungsreaktionen der entsprechenden Halogenido-dbfm-Komplexe lieferten nur bedingt neue Erkenntnisse. So konnte die Umsetzung von $[Cl_2Ga(dbfm)]$ mit zwei Äquivalenten LiH zumindest einen Hinweis auf die Existenz von $[H_2Ga(dbfm)]$ geben.



Schema 3.44: Versuch der Darstellung von $[H_2Ga(dbfm)]$.

Nach Beendigung der Reaktion konnte so durch Sublimation an einem Kühlfinger ein gelber Film generiert werden, der kernresonanzspektroskopisch untersucht wurde. In Abbildung 3.27 sind die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (rot), $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (blau) und dem freien Ligand Hdbmf (grün) gegenübergestellt.

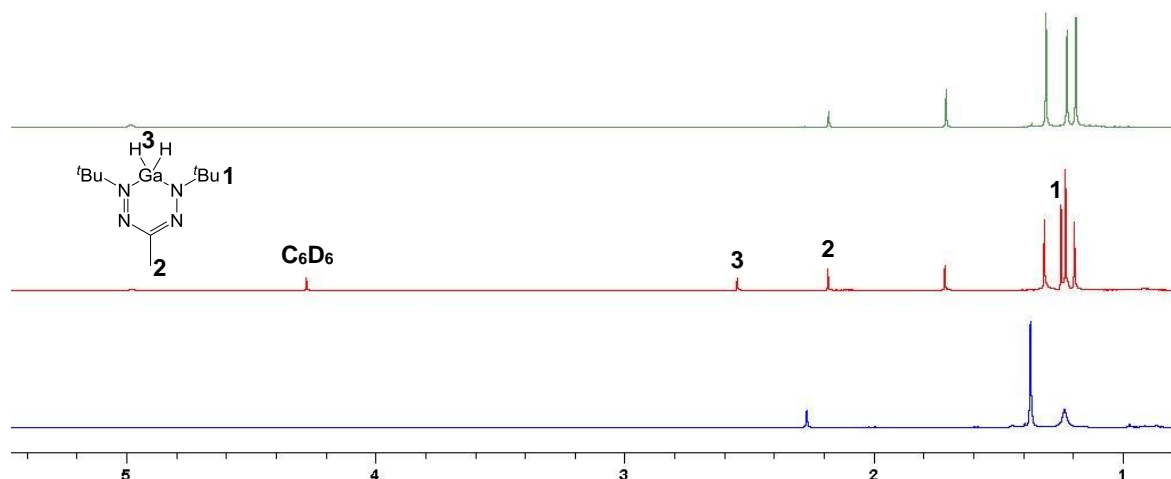


Abb. 3.27: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (blau), $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (rot) und Hdbmf (grün) (C_6D_6 , 300.1 MHz, 300 K).

Abbildung 3.27 zeigt deutlich, dass es zur Umsetzung des Chloridokomplexes gekommen ist. Die beiden Signale des Edukts sind im Spektrum des Reaktionsproduktes (rotes Spektrum) nicht mehr vorhanden. Des Weiteren können bei Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums des Produktgemisches (rot) mit dem des freien Liganden Hdbmf (grün) fünf Signale dem freien Ligand Hdbmf zugeordnet werden. Die verbliebenen drei Signale weichen in ihrer chemischen Verschiebung von Signalmustern bekannter Verbindungen ab. Diese Tatsache und ein Integralverhältnis von 18 (1.03 ppm) zu 3 (2.33 ppm) zu 2 (4.06 ppm) lässt die Bildung des gewünschten Gallium-Hydrido-Komplexes vermuten. Auch die chemischen Verschiebung des kernresonanzspektroskopisch untersuchten Gallium-Hydrido-Komplexes $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{bdmg})]$ ^[78] (bdmg = *N,N*-Bisdimethylamino-*N*''-dimethylguanidin) zeigt ähnliche Werte für das GaH_2 -Signal (Abb. 3.28).

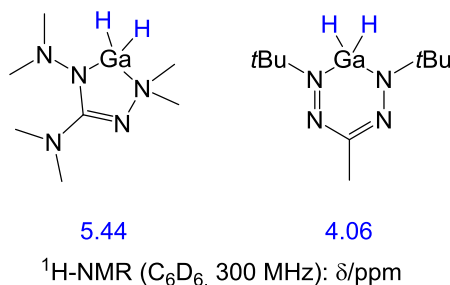


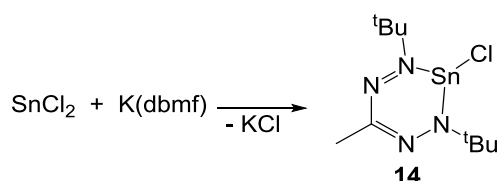
Abb. 3.28: Chemische Verschiebung [ppm] des GaH_2 -Signals in Gallium-Hydrido-Komplexen.^[78]

Da selbst durch Sublimation des erhaltenen Produktgemischs keine Auftrennung erreicht werden konnte und die Ausbeuten unter 1% lagen, wurden zunächst keine weiteren Untersuchungen zur Synthese von Hydridokomplexen angestellt.

3.4.2. $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ **14**

Das Interesse an der Darstellung heteroleptischer Zinn-Chlorido-Formazan-Komplexe rührt daher, dass bereits zahlreiche Zinn(II)-Komplexe mit dem strukturell und elektronisch verwandten β -Diketiminat-Liganden synthetisiert worden sind. Sie werden als Initiator in der Lactid-Polymerisation eingesetzt.^[57] Auch strukturelle Aspekte in Hinblick auf die Planarität der Zinn- β -Diketiminat-Komplexe wurden bereits diskutiert. Die außergewöhnliche Faltung dieser Ringverbindungen wird dabei sowohl durch sterische als auch elektrostatische Eigenschaften verursacht.^[59]

β -Diketiminat-Zinn(II)-Komplexe werden für gewöhnlich über eine Salzmetathese eines Lithiumsalzes des Liganden und Zinn(II)-chlorid dargestellt. Da die Lithiierung von $\text{H}(\text{dbmf})$ nicht erfolgreich war, wurde stattdessen das Kaliumsalz $[\text{K}(\text{dbmf})]$ für die Umsetzung mit SnCl_2 eingesetzt (Schema 3.45).



Schema 3.45: Darstellung von $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ **14.**

Mit $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ **14** gelang erstmals die Darstellung eines Zinn-Formazanido-Komplexes. **14** wurde als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 33% erhalten.

14 ist sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und lässt sich nur begrenzte Zeit ohne Zersetzung lagern (2 Monate unter Inertgas-Atmosphäre). Aufgrund der hohen Hydrolyseneigung konnte ein massenspektrometrischer Nachweis nicht erbracht werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen das erwartete Signalset. Da keine Aufspaltung der Alkyl-Signale auftritt, scheint die Spiegelsymmetrie des Liganden erhalten geblieben zu sein. Die chemische Verschiebung aller ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale ist im Vergleich zum Kaliumsalz des Liganden deutlich tieffeldverschoben (Abb. 3.29).

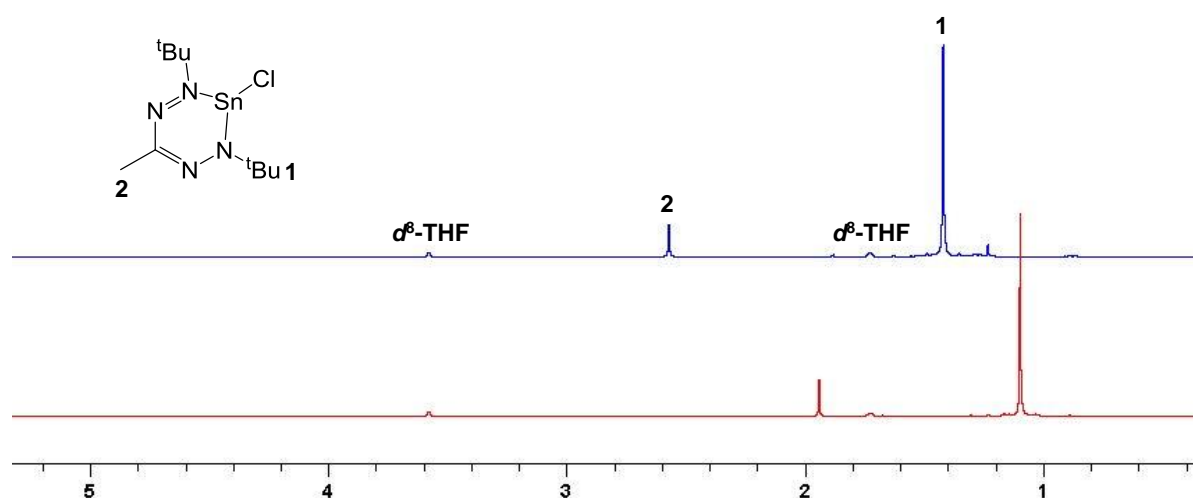


Abb. 3.29: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (rot) und $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ (blau) ($d^8\text{-THF}$, 300.1 MHz, 300 K).

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wurde für **14** ein Signal bei -369.04 ppm detektiert. Die Verbreiterung des Signals wird durch die Dreifach-Koordination am Metall hervorgerufen.^[153]

Der Zinn(II)-Komplex kristallisierte durch Abkühlen einer Hexanlösung auf 0 °C in Form orangefarbener Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.30 illustriert, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.14, zusammengestellt.

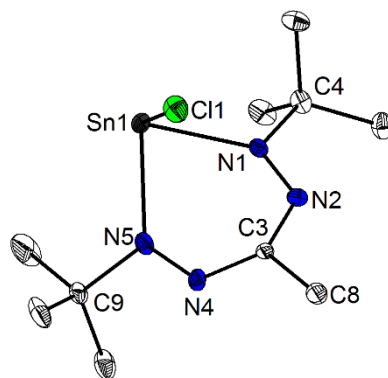


Abb. 3.30: Kristallstruktur von [ClSn(dbmf)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.284(4), N2-C3 1.354(4), C3-N4 1.334(4), N4-N5 1.304(4), N5-Sn1 2.176(3), Sn1-N1 2.209(3), Sn1-Cl1 2.457(1), N1-N2-C3 121.6(3), N2-C3-N4 127.0(3), C3-N4-N5 122.2(3), N4-N5-Sn1 123.4(2), N5-Sn1-N1 77.5(1), N1-Sn1-Cl1 87.8(1), N5-Sn1-Cl1 91.5(1).

Tab. 3.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [ClSn(dbmf)] 14.

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|----------|--------------------|----------|
| Sn1-N1 | 2.209(3) | N1-Sn-N5 | 77.5(1) |
| Sn1-N5 | 2.176(3) | N1-Sn1-Cl1 | 87.8(1) |
| Sn1-Cl1 | 2.457(1) | N5-Sn1-Cl1 | 91.5(1) |
| N1-N2 | 1.284(4) | N2-N1-Sn1 | 124.7(2) |
| N4-N5 | 1.304(4) | N4-N5-Sn1 | 123.4(2) |
| N2-C3 | 1.354(4) | C3-N2-N1 | 121.6(3) |
| C3-N4 | 1.334(4) | N2-C3-N4 | 127.0(3) |
| | | N5-N4-C3 | 122.2(3) |

Die Kristallstruktur offenbart, dass der Formazan-Ligand σ -gebunden an das Zinnkation koordiniert, welches verzerrt-tetraedrisch umgeben ist. Dabei wird eine Position vom freien Elektronenpaar eingenommen. Die Sn-Cl-Bindungslänge beträgt 2.457(1) Å. Dieser Wert entspricht in etwa dem bekannter Sn(II)- β -Diketiminat-Komplexe (Abb. 3.31).

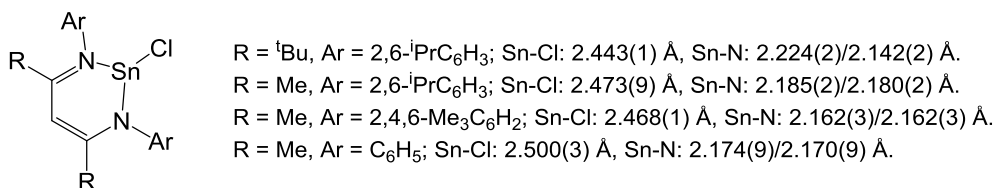


Abb. 3.31: Strukturell charakterisierte Sn(II)- β -Diketiminat-chlorido-Komplexe.^[58,153–156]

Auch die Sn-N-Bindungslängen von **14** liegen im Bereich entsprechender Abstände der oben dargestellten Sn(II)- β -Diketiminat-Komplexe. Dabei ist auffällig, dass bei Verbindung **14** und dem β -Diketiminat-Komplex $[(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)\text{NN}({}^t\text{Bu})\text{CN}({}^t\text{Bu})\text{N}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)]\text{SnCl}$ die jeweiligen Sn-N-Bindungslängen signifikante Unterschiede aufweisen. Als Ursache identifizierte KHARISOV *et al.* das nicht planare Ligandrückgrat wodurch eine verstärkte Lokalisierung der Elektronen hervorgerufen wird. Bei $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ fällt außerdem das leicht abgewinkelte β -Kohlenstoffatom auf, wodurch eine bootartige Ringkonformation entsteht. Diese leichte Abweichung vom planaren Ringsystem wird durch die Tatsache bestätigt, dass die Summe der internen Winkel des 5-gliedrigen Ringsystem N_4C für **14** 535.75° beträgt. Ein weiterer interessanter Aspekt der Struktur von $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ ist das aus der Ringebene gedrückte Metallkation, was zu einer deutlichen Faltung der Struktur führt, die wiederum dafür sorgt, dass das Metall nicht an der π -Delokalisierung teilnehmen kann (Abb. 3.32).

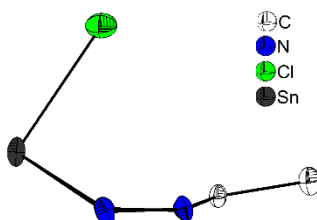


Abb. 3.32: Seitenansicht der bootförmigen Kristallstruktur von $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$.

Die gebräuchlichste Erklärung für das abgewinkelte Metall ist der sterische Anspruch um das Metallkation.^[23] So machte die Gruppe um KHARISOV bei den von ihnen untersuchten Zinn(II)- β -Diketiminat-Komplexen die sterische Abstoßung zwischen den Arylgruppen und den *tert*-Butylgruppen für die abgewinkelte Ringkonformation der β -Diketiminat-Komplexe verantwortlich (Abb. 3.33).

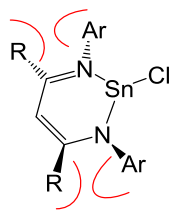


Abb. 3.33: Abstoßung zwischen Aryl- und *tert*-Butylgruppe als Ursache für die gefaltete Ringstruktur in Zinn(II)- β -Diketiminat-Komplexen.

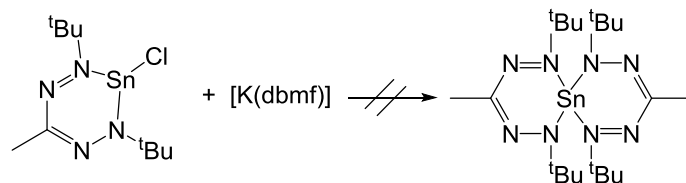
Da die *meta*-Positionen des Formazanliganden jedoch unsubstituiert sind, müssen andere Einflüsse in Betracht gezogen werden. Die Gruppe JIMENEZ-PEREZ konnte schließlich bestätigen, dass neben sterischen Faktoren auch elektrostatische Eigenschaften und elektronischer Austausch hohen Einfluss auf die Konformation der Struktur haben. So konnten sie durch NBO-Berechnungen zeigen, dass das Zinnatom sogar in unsubstituierten β -Diketiminat-Komplexen immer aus der Ringebene gedrückt wird.^[59] Auffällig bei [ClSn(dbmf)] ist der sehr spitze N1-Sn-N5-Winkel von 77.5(1)°. Im Vergleich dazu liegen die entsprechenden Werte der in Abbildung 3.31 dargestellten β -Diketiminat-Komplexe im Bereich von 84 bis 88°. Dazu konnten ROSAS-GARCIA und JIMENEZ-PEREZ herausfinden, dass ein kleinerer Bisswinkel mit einem geringeren *out-of-plane*-Abstand und einer längeren M-Cl-Bindung korreliert. Wie Tabelle 3.15 zeigt trifft dieser Trend nur auf β -Diketiminato-Komplexe zu. Trotz des sehr kleinen Bisswinkels von **14** ist der *out-of-plane*-Abstand mit 0.937 Å deutlich größer als die entsprechenden Abstände der β -Diketiminat-Komplexe.

Tab. 3.15: Strukturparameter des Formazanido-Komplexes **14** und der in Abbildung 3.31 dargestellten β -Diketiminato-Komplexe. Alle *out-of-plane*-Abstände beziehen sich auf die N₄-Ring-Ebene.

| | | Bisswinkel N-Sn-N [°] | <i>Out-of-plane</i> -Abstand [Å] | Sn-Cl-Bindung [Å] |
|----|--|--------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 1) | [ClSn(dbmf)] 14 | 77.5(1) | 0.937 | 2.457(1) |
| 2) | (2,6- ⁱ PrC ₆ H ₃), (^t Bu) | 87.5(1) | 0.674 | 2.443(1) |
| 3) | (2,6- ⁱ PrC ₆ H ₃), Me | 85.2(1) | 0.658 | 2.473(9) |
| 4) | (2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂), Me | 87.4(2) | 0.696 | 2.468(1) |
| 5) | C ₆ H ₅ , Me | 84.9(3) | 0.495 | 2.500(3) |

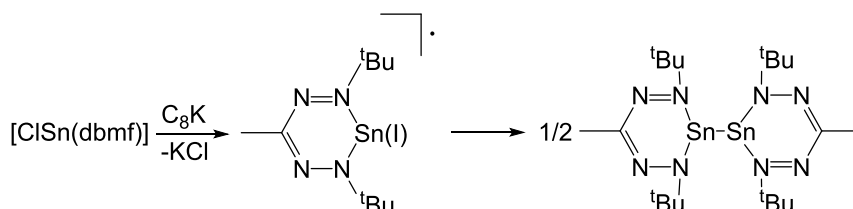
Für die β -Diketiminato-Komplexe (2-5) sind der Übersicht halber nur die jeweiligen Substituenten am Ligandrückgrat in Position N1, N5 und C3 angegeben.

Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents $[K(dbmf)]$ sollte der divalente Komplex $[Sn(dbmf)_2]$ synthetisiert werden. Die Substitution eines weiteren Chlorsubstituenten fand allerdings nicht statt (Schema 3.46).



Schema 3.46: Versuch der Darstellung von $[Sn(dbmf)_2]$.

Des Weiteren wurde versucht **14** unter Reduktion in einen dinuklearen Sn(I)-Komplex zu überführen (Schema 3.47).



Schema 3.47: Versuch der Darstellung von $[Sn(dbmf)_2]$ durch Reduktion von $[ClSn(dbmf)]$ und intermediäre Radikalbindung.

Die anschließenden kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen machen deutlich, dass die Reaktion eine Zersetzung des Zinn-Komplexes **14** zur Folge hat. Gleichzeitig wurde ein neues Signalset detektiert, das einen Hinweis auf den dimeren Zinn(I)-Komplex gibt. In Abbildung 3.34 sind die 1H -NMR-Spektren des Liganden Hdbmf (rotes Spektrum), des Produktgemischs (blaues Spektrum) und von $[ClSn(dbmf)]$ (grünes Spektrum) gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die Signale des Edukts **14** im Spektrum des Produktgemischs nicht mehr auftauchen. Gleichzeitig treten die Signale des zurückgebildeten Hdbmf-Liganden auf (rote Punkte). Einzig die Signale bei 1.31 und 2.59 ppm (gelbe Punkte) sprechen für eine erfolgreiche Umsetzung. Auch die Integrale der beiden Signale mit einem Verhältnis von 1:6 lassen die Bildung von $[Sn(dbmf)_2]$ vermuten.

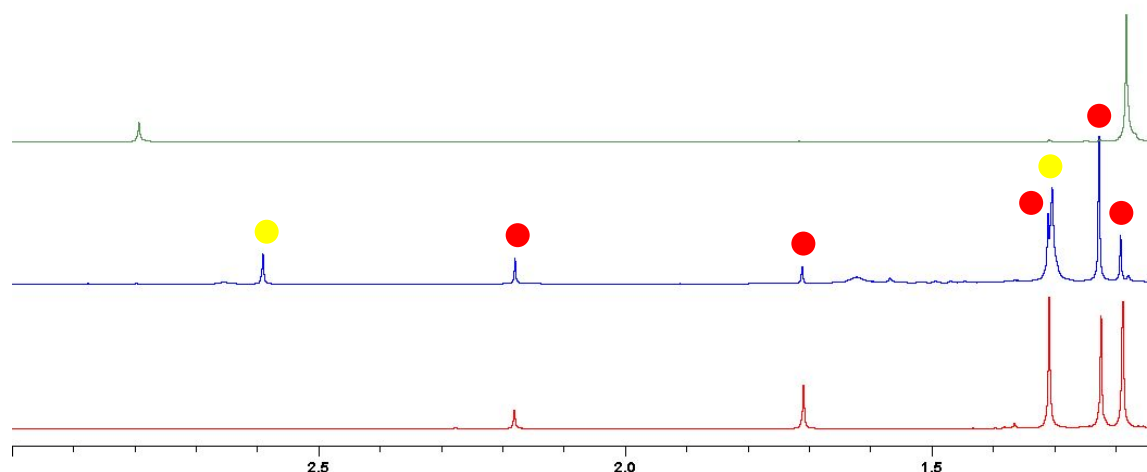
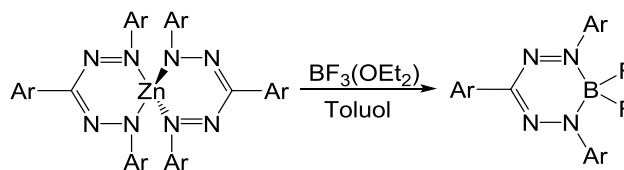


Abb. 3.34: ^1H -NMR-Spektrum von Hdbmf (rot), $[\text{Sn}(\text{dbmf})_2]$ (blau) und $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ (grün) (d^8 -THF, 300.1 MHz, 300 K).

Da der gewonnene gelbe Film vollständig für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen benötigt wurde, konnten keine weiteren Aufarbeitungsschritte durchgeführt werden.

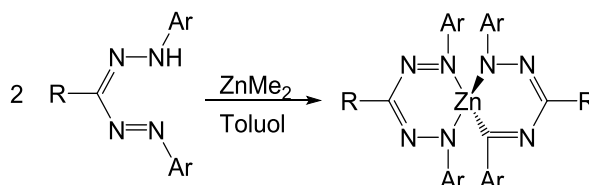
3.4.3. $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ 15

Neben B^{3+} ist Zn^{2+} eines der meist eingesetzten Kationen der Formazan-Komplexchemie.^[25,102,104] So stellen die fast ausschließlich von zwei Chelatliganden koordinierten Zink-Formazanido-Komplexe aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt eine interessante Alternative zu analogen β -Diketiminat-Zink-Komplexen dar. Die Komplexe verfügen über außergewöhnliche Redox Eigenschaften, da die redoxaktiven Formazanidoliganden als reversibles Elektronenreservoir dienen. So zeigten jüngst Cyclovoltammetrie-Untersuchungen (CV) eines aromatisch-substituierten Zink-Formazanido-Komplexes, dass die Verbindung fünf zugängliche Oxidationszustände ($[\text{L}_2\text{Zn}]^{0/1-/2-/3-/4-}$) einnehmen kann.^[104] Da die Komplexliganden an den externen Stickstoffatomen ausschließlich durch aromatische Substituenten besetzt sind, sollte untersucht werden in wie weit die Substitution durch Alkylsubstituenten Einfluss auf das Redoxverhalten der Komplexe nimmt. Es wird erwartet, dass elektronenschiebende Gruppen wie *tert*-Butyl das Redoxpotential zu negativeren Werten verschieben. Bis-Formazanido-Zink-Komplexe können zudem eingesetzt werden, um durch Transmetallierung zu den Mono-Formazanido-Bor-Komplexen zu gelangen (Schema 3.48).



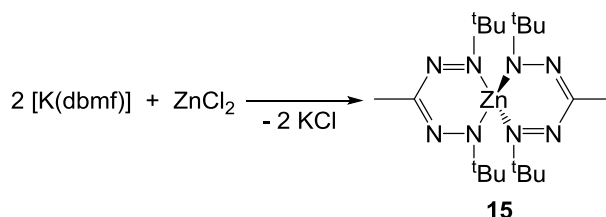
Schema 3.48: Darstellung eines BF_2 -Formazanido-Komplexes durch Transmetallierung eines Bis-Zink-Formazanido-Komplexes.^[20,21,101–103]

Bis-Formazanido-Zink-Komplexe werden üblicherweise über eine Metallierungsreaktion unter Eliminierung von Methan dargestellt (Schema 3.49).



Schema 3.49: Beispielhafte Darstellung eines aromatisch-substituierten Bis-Formazanido-Zink-Komplexes.

Da eine entsprechende Umsetzung von ZnMe_2 mit Hdbmf kein sauberes Produkt lieferte, wurde versucht ZnCl_2 mit dem Kaliumsalz $[\text{K}(\text{dbmf})]$ umzusetzen (Schema 3.50).



Schema 3.50: Darstellung von $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ **15.**

15 wurde als rötlicher Feststoff in einer Ausbeute von 18% erhalten. Bei den analytischen Untersuchungen von **15** konnte eine vergleichsweise hohe Stabilität und Inertheit des Hdbmf-Komplexes beobachtet werden. Zurückführen lässt sich diese Eigenschaft auf das durch zwei Liganden gut abgeschirmte Zentralatom.

15 kristallisierte als roter Feststoff aus einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Hexanlösung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Einkristallstrukturanalyse ergab für das zweifach-substituierte Zinkatom eine tetraedrische Konfiguration (Abb. 3.35; relevante Bindungslängen und -Winkel sind in Tabelle 3.16 angegeben).

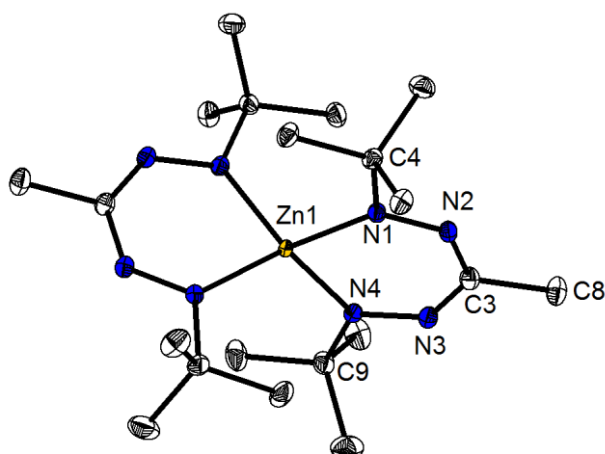


Abb. 3.35: Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:
N1-N2 1.293(1), N2-C3 1.349(2), C3-N3 1.347(1), N3-N4 1.294(2), N4-Zn1 2.001(1), Zn1-N1
2.002(1), N1-N2-C3 123.5(1), N2-C3-N3 132.0(1), C3-N3-N4 123.0(1), N3-N4-Zn1 125.0(1), N4-
Zn1-N1 91.9(4), Zn1-N1-N2 124.6(1).

Der Diederwinkel von **15** zwischen den Flächen der beiden N-Zn-N-Fragmente ($89.5(1)^\circ$) weicht relativ deutlich vom Idealwert eines Tetraeders (109°) ab. Die vollständige π -Delokalisierung im jeweiligen Metallazyklus wird durch die äquivalenten N-N- und C-N-Bindungen belegt.

Tab. 3.16: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von [Zn(dbmf)₂], [PhNNC(*p*-Tol)NNPh]₂Zn^[104], [MesNNC(*p*-Tol)NNPh]₂Zn^[104] und [MesNNC(*p*-Tol)NNMes]₂Zn^[104]. Alle *out-of-plane*-Abstände beziehen sich auf die N₄-Ring-Ebene.

| | [Zn(dbmf) ₂] | Ph, <i>p</i> -Tol, Ph ¹⁾ | | Mes, <i>p</i> -Tol, Ph ¹⁾ | | Mes, <i>p</i> -Tol, Mes ¹⁾ |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| Zn1-N1 | 2.002(1) | 1.985(1) | 1.983(1) | 2.018(1) | 1.987(2) | 2.023(2) |
| Zn1-N4 | 2.001(1) | 1.995(1) | 2.001(1) | 1.988(1) | 2.021(2) | 1.987(2) |
| N1-N2 | 1.293(1) | 1.307(1) | 1.312(2) | 1.303(1) | 1.310(2) | 1.303(2) |
| N3-N4 | 1.294(2) | 1.305(2) | 1.302(2) | 1.313(1) | 1.304(2) | 1.310(2) |
| N2-C3 | 1.349(2) | 1.346(2) | 1.346(2) | 1.350(2) | 1.343(2) | 1.357(3) |
| N3-C3 | 1.347(2) | 1.352(2) | 1.350(2) | 1.351(2) | 1.353(2) | 1.345(3) |
| <i>Out-of-plane</i> - Abstand | 0.044(1) | - | - | - | 0.519(1) | 0.599(1) |
| N1-Zn1-N4 | 91.9(4) | 92.2(1) | 90.4(1) | 88.0(1) | 88.8(1) | 88.0(1) |
| N1-Zn- N4/N1'-Zn- N4' | 89.5(1) | 86.4(1) | | 71.3(1) | 85.1(1) | |
| Ar/NNCNN | - | 14.3, 19.9 | 19.0, 36.3 | 19.0 (Ph), 75.7 (Mes) | 76.5, 80.1 | 64.7, 75.2 |
| N ₄ C/ZnN ₂ | 1.8(1) | - | | - | 21.3(1) | 24.5(1) |

1) Für die Zinkkomplexe sind nur die Substituenten an den entsprechenden Atomen des Ligandrings (N1N2C3N4N5) in der Reihenfolge N1, C3, N5 angegeben.

Die ermittelten Bindungslängen der Zn-N-Bindungen (**Zn1-N1**: 2.002(1) Å, **Zn1-N4**: 2.001(1) Å) liegen im Größenbereich bekannter Zink-Formazanidokomplexe (Tab. 3.16). Beim Vergleich der Bisswinkel bereits bekannter, *N*-Aryl-substituierter Zink-Formazanido-Komplexstrukturen (Tab. 3.16) wird deutlich, dass sich die Werte von **15** (91.9(4)°) leicht von Zink-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen mesityl-substituierten Liganden unterscheiden (MesNNC(*p*-Tol)NNPh]₂Zn: 88.0(1)°, MesNNC(*p*-Tol)NNMes]₂Zn: 88.8(1)°, 88.0(1)°). Der sterisch weniger anspruchsvolle, symmetrische phenyl-substituierte Formazanidligand (PhNNC(*p*-Tol)NNPh) erzeugt Bisswinkel (92.2(1)°, 90.4(1)°), die im Bereich der entsprechenden Werte von **15** liegen. Da die *tert*-Butylgruppen ebenfalls über einen hohen sterischen Anspruch verfügen, scheinen sterische Effekte der Substituenten keinen allzu großen Einfluss auf den Bisswinkel zu haben. Wie schon bei den *N*-Aryl-substituierten Zinkkomplexen beobachtet, wird mit zunehmendem sterischem Anspruch der Substituenten am Liganden das Zinkatom zunehmend aus der Ringebene gedrückt, sodass es zu einer Faltung der Ringstruktur

kommt. OTTEN *et al.* konnten zeigen, dass die sterisch anspruchsvollen Mesityl-substituierten Formazane eine starke Faltung der ZnN_4C -Metallazyklen zur Folge haben ($\text{N}_4\text{C}/\text{ZnN}_2$: $21.3(1)^\circ$, $24.5(1)^\circ$). Obwohl die *tert*-Butyl-Gruppen ebenfalls sehr sperrige Substituenten darstellen, scheint es ihnen leichter zu fallen, sich aus dem Weg zu gehen. Dieser Aspekt wird durch die nahezu coplanare Anordnung der Ringebenen (N_4C) und (ZnN_2) verdeutlicht ($\text{N}_4\text{C}/\text{ZnN}_2$: $1.8(1)^\circ$).

Die NMR-Messungen zeigen für $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ die erwarteten Signale. Alle vier *tert*-Butylgruppen sind sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum chemisch und magnetisch äquivalent.

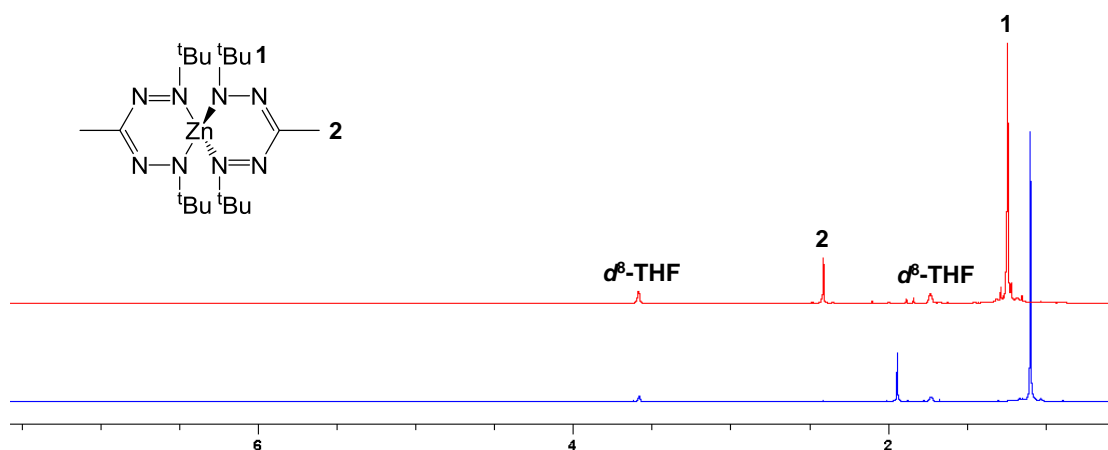


Abb. 3.36: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (blau) und $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ (rot) (d^8 -THF, 300.1 MHz, 300 K).

3.5. Alternative Ligand-Verbindungsklassen

3.5.1. Fünfgliedrige Formzanido-Komplexe

Zwar bilden Formazane in den meisten Fällen sechsgliedrige Chelat-Ringe mit Metallkationen aus, vereinzelt wurden aber auch fünfgliedrige Chelatringe beobachtet, die durch Koordination eines terminalen und eines internen Stickstoffatoms des Formazans zustande kommen.

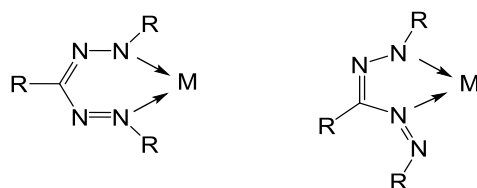
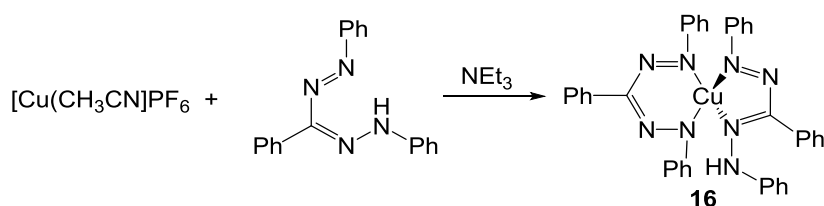


Abb. 3.37: Sechsgliedrige Koordination (links) und fünfgliedrige Koordination (rechts) des Formazanliganden am Metallkation.

Ein fünf-gliedriger Formazan-Komplex konnte erstmals von BALT *et al.* durch Umsetzung des Formazans (2-OHPh)NNC(Ph)NNHPh mit Kupfer- und Nickel-Präkursoren isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[157] Die Bildung eines fünfgliedrigen Formazanrings wurde auch bei der in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzung von Tetrakis-Acetonitril-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat mit Htpf beobachtet. Bei dem Versuch, den Komplex [Cu(tpf)] zu synthetisieren, kam es zur Adduktbildung des Metallkations mit einem weiteren Formazanliganden, der einen 5-gliedrigen Metallazyklus mit dem zentralen Metallatom ausbildet (Schema 3.51).



Schema 3.51: Darstellung von [Cu(tpf)(Htpf)] **16.**

Im Gegensatz zu den literaturbekannten fünfgliedrigen Formazanido-Komplexen,^[157,158] liegt das fünfgliedrig koordinierte Formazan in **16** als Neutralligand vor, um als Addukt den Kupferkomplex abzuschirmen und zusätzlich zu stabilisieren. Da **16** als flüchtiger CVD-Präkursor nicht in Frage kommt und aromatisch-substituierte Kupfer(I)-Komplexe bereits beschrieben wurden, soll an dieser Stelle nicht weiter auf die Kristallstruktur von **16** eingegangen werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 3.38 dargestellt.

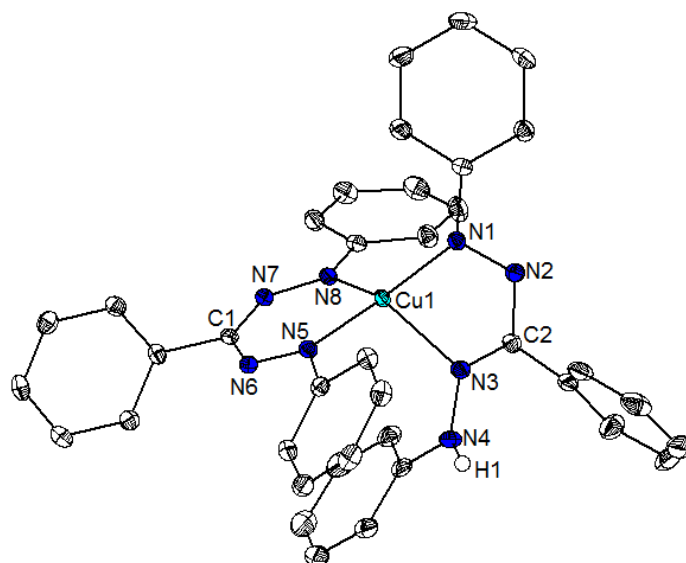
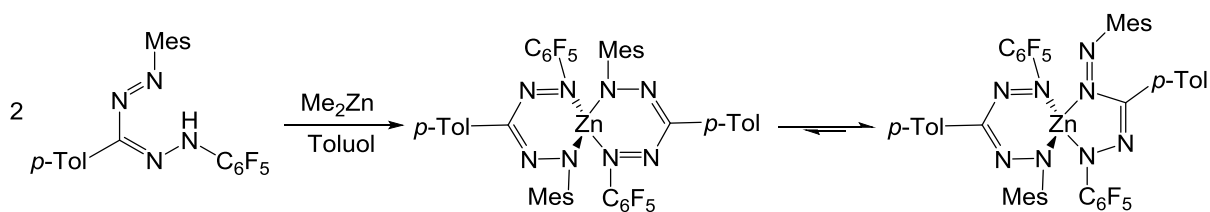


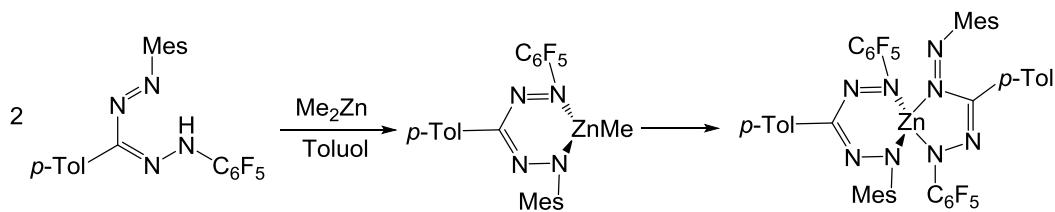
Abb. 3.38: Kristallstruktur von [Cu(tpf)(Htpf)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.314(2), N2-C2 1.366(2), C2-N3 1.333(2), N3-N4 1.347(2), N3-Cu1 2.054(2), Cu1-N1 1.932(1), N5-N6 1.304(2), N6-C1 1.346(2), C1-N7 1.347(2), N7-N8 1.301(2), N8-Cu1 1.951(2), Cu1-N5 1.921(1), N1-N2-C2 113.6(1), N2-C2-N3 117.4(2), C2-N3-Cu1 109.4(1), N3-Cu1-N1 78.7(1), Cu1-N1-N2 117.7(1), N5-N6-C1 121.2(1), N6-C1-N7 132.2(2), C1-N7-N8 122.3(1), N7-N8-Cu1 124.3(1), N8-Cu1-N5 93.7(1), Cu1-N5-N6 125.7(1).

Weitere fünf-gliedrigen Formazanidokomplexe konnten von der Gruppe um OTTEN *et al.* dargestellt werden. Dabei handelte es sich um Alkalimetall-Formazanido-Komplexe mit fünf-gliedrigen Chelatringen.^[26] Das jüngste Beispiel eines fünfgliedrig koordinierten Formazanido-Komplexes ist ein von OTTEN *et al.* synthetisierter heteroleptischer Zinkkomplex (Schema 3.52).



Schema 3.52: Darstellung eines heteroleptischen Bis-Formazanido-Zink-Komplexes.^[104]

Die Autoren argumentieren, dass die Bildung von sechsgliedrigen Chelatringen enthalpisch bevorzugt wird. Anders verhält es sich jedoch, bei der Koordination des zweiten Formazan-Äquivalents. Trägt das Formazan sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie Mesityl, so nimmt es bevorzugt die fünfgliedrige Konfiguration ein, um die sterische Interaktion mit dem gegenüberliegenden Liganden zu minimieren (Schema 3.53).



Schema 3.53: Bis-Formazanido-Komplex mit 5- und 6-Ring-Chelatligand.^[104]

Auch wenn die fünfgliedrigen Komplexe interessante Alternativen zu den von uns diskutierten sechsgliedrigen Formazanidokomplexen darstellen, so ist die Darstellung entsprechender Komplexe auf eine kleine Gruppe sterisch anspruchsvoller Formazanliganden begrenzt. Dennoch sollte die Darstellung neuartiger, fünfgliedriger Liganden weiterverfolgt werden. Im folgenden Abschnitt wird deshalb die gezielte Darstellung fünfgliedriger Metallkomplexe ausgehend von Amidrazonen und Amidrazonderivaten beschrieben.

3.5.2. Amidrazon-Komplexe

Da bei der Darstellung von Hdbmf die Substitution der zweiten Iminfunktion des Acetamidin-Hydrochlorids eine entscheidende Energiebarriere darstellt, die zu deutlichen Ausbeuteverlusten führt, rückte das in quantitativer Ausbeute erzielte Zwischenprodukt 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid in den Fokus unserer Forschung. Zwar sind die Kenntnisse zu Gruppe-13-Amidrazon-Komplexen begrenzt, dennoch konnte es der Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER *et al.* gelingen, einige, für die technische Anwendung interessante Amidrazonkomplexe der Gruppe 13 zu synthetisieren (Abb. 3.39).

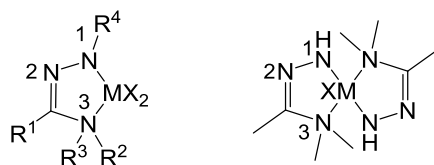


Abb. 3.39: Amidrazon-Komplex (links); Bis-Amidrazon-Komplex (rechts).^[77]

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die in Abbildung 3.39 gezeigten Amidrazonliganden kaum von dem in Kapitel 3.1 diskutierten 1-*tert*-Butylacetamidrazon (Abb. 3.40).

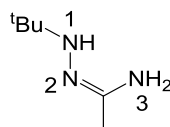


Abb. 3.40: Freies 1-*tert*-Butylacetamidrazon.

Einzig der zusätzliche Substituent an N3 sorgt dafür, dass die von Sundermeyer *et al.* synthetisierten Verbindungen nur zwei NH-Funktionalitäten besitzen. Sehr wahrscheinlich resultiert daraus die höhere Stabilität dieser Verbindungen, da es sich ausschließlich um mono- bzw. di-anionische Verbindungen handelt. Die zusätzliche protische NH-Funktion des tri-anionischen 1-*tert*-Butylacetamidrazons führt zu der in Abschnitt 3.1 beschriebenen hohen Reaktivität und der hohen Neigung von 1-*tert*-Butylacetamidrazon Folgereaktionen einzugehen (Abb. 3.41).

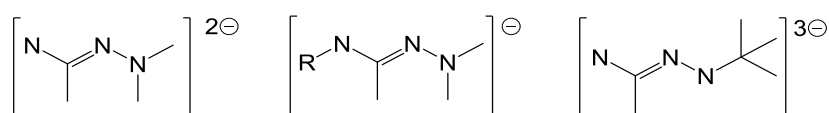
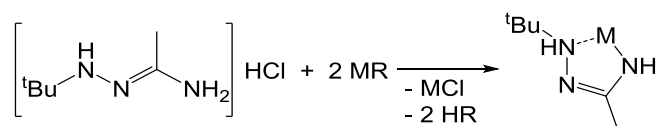


Abb. 3.41: Di-anionisches Amidrazon-Derivat (links); mono-anionisches Amidrazon-Derivat (mitte); tri-anionisches 1-*tert*-Butylacetamidrazon (rechts).

Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, konnte das strukturell verwandte *N-tert*-Butylacetylhydrazid zum Bishydrazon-Aluminiumkomplex umgesetzt werden (3.1). Komplexierungen dieser Art scheiterten für 1-*tert*-Butylacetamidrazon bisher, da die Verbindung nur in der protonierten Form als HCl-Salz isoliert werden konnte. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben wie das Amidrazon durch Derivatisierungen in eine stabile Form überführt werden kann.

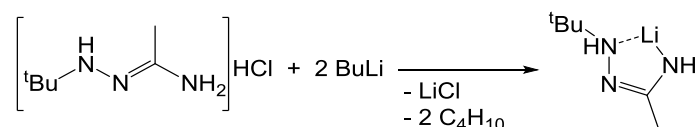
3.5.3. Derivatisierung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon

Zunächst sollte 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid zum Alkalisalz umgesetzt werden, um so als Präkursor für Salzmetathesen zur Verfügung zu stehen. Schema 3.54 zeigt die Metallierung durch basische Alkaliverbindungen.



Schema 3.54: Deprotonierung und Metallierung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid durch eine Alkalibase.

Die Umsetzung sollte zunächst mit KH in THF durchgeführt werden. Ein Nachweis für eine erfolgreiche Umsetzung zum Kaliumsalz konnte jedoch nicht erbracht werden. Erfolgreicher verlief die Lithiierung des Amidrazons (Schema 3.55).



Schema 3.55: Deprotonierung und Lithiierung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid durch *n*-BuLi.

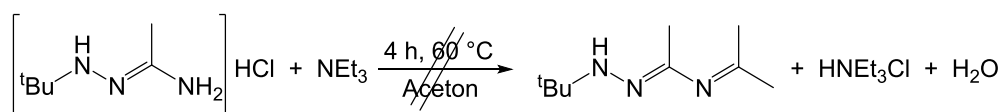
Das erhaltene Lithiumsalz wurde als weißer Feststoff in geringen Ausbeuten von 8% gewonnen. Die erfolgreiche Umsetzung konnte kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden. Da für das Lithiumsalz keine Einkristallstruktur erhalten werden konnten, ist der in Schema 3.55 postulierte Strukturvorschlag des Lithiumsalzes nicht bewiesen.

Die anschließende Umsetzung mit GaCl₃ führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Eine Umsetzung zum erwarteten disubstituierten Galliumchlorido-Komplex konnte kernresonanzspektroskopisch nicht nachgewiesen werden (Schema 3.56).



Schema 3.56: Versuch der Darstellung eines Bis-Amidrazon-Galliumkomplexes.

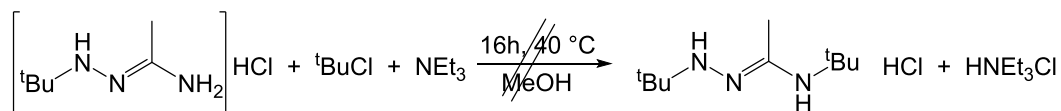
Ein weiterer Ansatz, um 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon als Ligandentemplat zu etablieren, bestand in der Funktionalisierung des primären Amins (NH₂). Dazu wurde das Amidrazon in Aceton vorgelegt, mit einem Äquivalent NEt₃ versetzt und das Reaktionsgemisch für 4h auf 60 °C erhitzt.



Schema 3.57: Versuchte Kondensationsreaktion zwischen 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon und Aceton.

Ein Nachweis für das in Schema 3.57 dargestellte Reaktionsprodukt konnte nicht erbracht werden. Stattdessen wurde das Edukt fast vollständig zurückgewonnen.

Ein weiterer Versuch 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon zu derivatisieren bestand in der Einführung einer zusätzlichen *tert*-Butyl-Gruppe. Dazu sollte das Amidrazon unter HCl-Eliminierung mit ^tBuCl zur Reaktion gebracht werden (Schema 3.58).

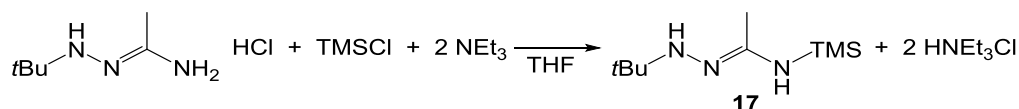


Schema 3.58: Versuch der Alkylierung 1-tert-Butyl-acetamidrazon durch tert-Butylchlorid.

Auch 1,4-Di-tert-butyl-3-methylamidrazon, das einen interessanten dianionischen Liganden darstellen würde, konnte nicht isoliert werden.

3.5.4. 1-tert-Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon (**H₂btaa**) **17**

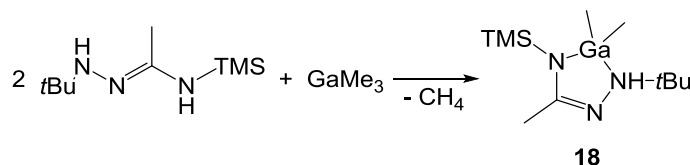
Da die Alkylierung des Amidrazons offenbar thermodynamisch nicht begünstigt ist, wurde versucht eine Silylierung der NH₂-Funktion durchzuführen. Aufgrund der hohen Reaktivität wurde als Reagenz Trimethylsilylchlorid (TMSCl) eingesetzt (Schema 3.59).



Schema 3.59: Darstellung von 1-tert-Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon **17.**

Über die in Schema 3.59 dargestellte Syntheseroute konnten wenige Tropfen der Verbindung 1-tert-Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon als gelbes Öl destillativ isoliert werden. Da es durch Destillation zur Zersetzung des Liganden und somit zu starken Ausbeuteverlusten kommt, wurden die Komplexierungsreaktionen von **17** mit der THF-Produktlösung durchgeführt. Besonders die Abspaltung der TMS-Gruppe scheint eine sehr geringe Energiebarriere zu besitzen, sodass sowohl kernresonanzspektroskopische als auch massenspektrometrische Messungen eine Abspaltung der TMS-Gruppe zur Folge hatten.

Die anschließende Umsetzung einer H₂btaa-THF-Lösung mit Trimethylgallium (TMG) führte zu dem gewünschten Produkt [Me₂Ga(Hbtaa)]. Der silylierte Galliumkomplex konnte bei -30°C aus einer Toluollösung in 61%er Ausbeute in Form gelber Blöcke isoliert werden. Der analytische Nachweis erfolgte durch NMR-Spektroskopie.



Schema 3.60: Darstellung von [Me₂Ga(Hbtaa)] **18.**

Die Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Hbtaa})]$ zeigt, dass **18** im Gegensatz zum strukturell verwandten Acetylhydrazid-Aluminium-Komplex (Kap. 3.1.3) als monosubstituierter Hbtaa-Komplex vorliegt. (Abb. 3.42).

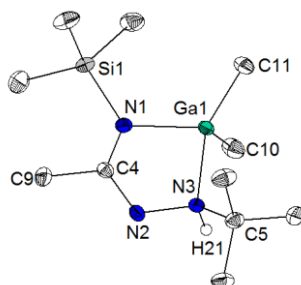
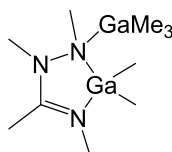


Abb. 3.42: Kristallstruktur von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Hbtaa})]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C4 1.341(2), C4-N2 1.310(2), N2-N3 1.466(2), N3-Ga1 2.081(1), Ga1-N1 1.961(2), N1-Si1 1.744(2), Ga1-C10 1.973(2), Ga1-C11 1.976(2), N1-C4-N2 125.8(2), C4-N2-N3 (112.1(1), N2-N3-Ga1 108.9(1), N3-Ga1-N1 82.3(1), Ga1-N1-C4 110.8(1), C10-Ga1-C11 119.5(1).

Der in Abbildung 3.42 gezeigten Struktur ist zu entnehmen, dass das Metallkation nur geringfügig aus der Ringebene abweicht. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen des von WEIDLEIN strukturell charakterisierten Dimethylgalliumamidrazonkomplexes überein (Abb. 3.43).



Ga-N: 2.038(3)/1.980(3) Å

Abb. 3.43: Strukturell charakterisierter Gallium-Amidrazon-Komplex von Weidlein et al.^[73]

Die π -Delokalisierung innerhalb der N-C=N-Gruppierung macht sich durch eine Angleichung der N2=C4- (1.310(2) Å) und C4-N1- (1.341(2) Å) Bindungsabstände bemerkbar. Die Ga-N-Bindungslängen (Ga1-N1: 1.961(2) Å; Ga1-N3: 2.081(1) Å) entsprechen den von WEIDLEIN ermittelten Bindungslängen (Abb. 3.43). Die längere Ga1-N3-Bindung lässt eine σ -Donor-Interaktion des neutralen Stickstoffatoms mit dem LEWIS-aciden Galliumatom vermuten.^[159–164] Überraschenderweise konnte trotz zweier eingesetzter Äquivalente H_2btaa nur der monosubstituierte Komplex dargestellt werden. Obwohl Ga^{3+} über einen größeren Ionenradius verfügt als Al^{3+} , wurde bei der Reaktion von Trimethylaluminium und *N*-Acetyl-*N'*-tert-Butylhydrazid der di-substituierte Komplex bevorzugt (Kapitel 3.1). Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben wird bei der Umsetzung von Hdbmf und Metallorganen der Gruppe 13 wiederum ausschließlich der monosubstituierte Komplex gebildet. Diese Ergebnisse lassen den Schluss

zu, dass Liganden mit je einem sterisch anspruchsvollen Substituenten an den zwei terminalen Heteroatomen aufgrund der sterischen Abstoßung nicht zweifach an Metallorganyle der Gruppe 13 koordinieren. Abbildung 3.44 gibt einen Überblick, wie sich unterschiedliche Substituenten und Funktionalitäten der diskutierten Liganden auf die Strukturen der Gruppe-13-Komplexe auswirken.

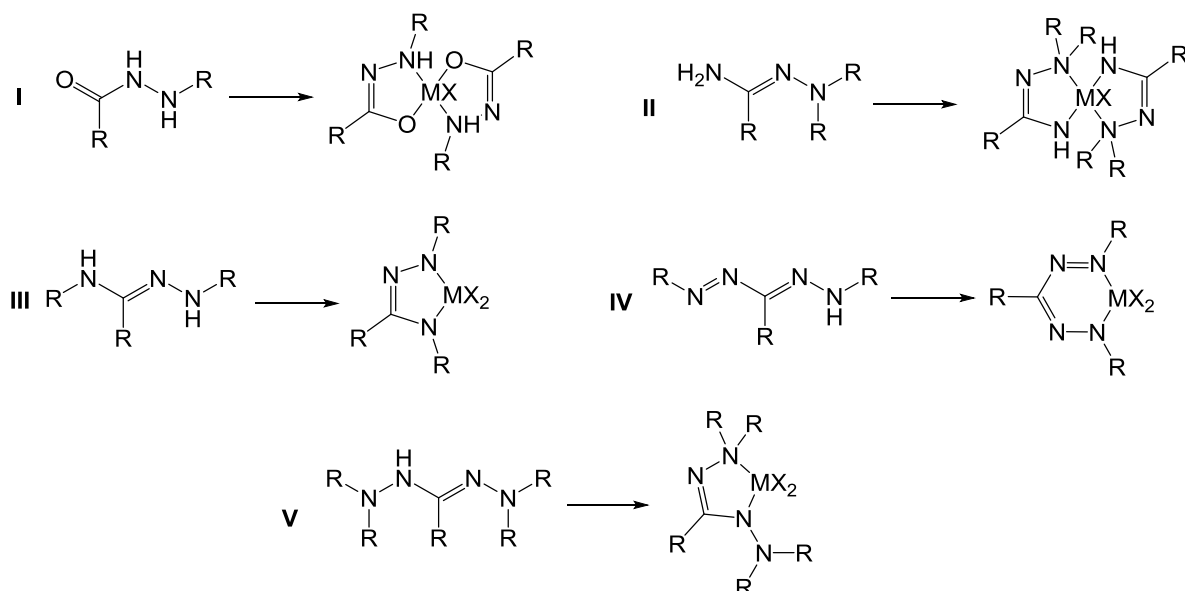
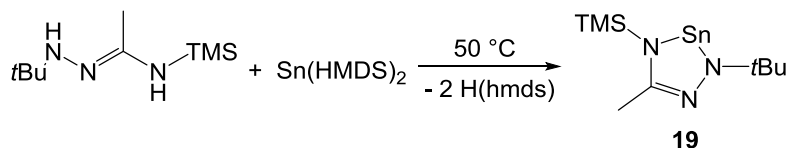


Abb. 3.44: Koordination von Hydrazido- (I), Amidrazonato- (II, III), Formazanato- (IV) und Hydrazidinato-Liganden an Metallorganylen/halogeniden der Gruppe 13.

Neben den Nitriden der Gruppe 13 kommen auch Zinnoxide als Dotiermittel in der Halbleiterindustrie zum Einsatz. Die thermische Abscheidung zinndotierter Halbleitermaterialien wie Indiumzinnoxid (ITO) geschieht oftmals bei recht hohen Temperaturen (360 °C), was die Anwendbarkeit beschränkt. Aus diesem Grund ist ein Ziel dieser Arbeit die Darstellung flüchtiger, aber gleichzeitig stabiler Zinn-Präkursoren. Der in Abschnitt 3.4.2. beschriebene heteroleptische Sn(II)-Komplex **14**, ist für MOCVD-Anwendungen weniger geeignet, da der Chlorsubstituent zu Kontaminationen in der Halbleiterschicht führen würde. Der im Folgenden dargestellte Sn(II)-Komplex zeichnet sich durch sein geringes Molekulargewicht und seine Inertheit, aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten und der nicht vorhandenen NH-Funktionalitäten, aus. Um einen homoleptischen Zinnkomplex darzustellen wurde Sn(HMDS)₂ in einer Metallierungsreaktion mit H₂btta umgesetzt und anschließend auf 50 °C erhitzt.



Schema 3.61: Darstellung von [Sn(btaa)] 19.

Die Verbindung [Sn(btaa)] konnte als weißer Feststoff in 8%er Ausbeute dargestellt werden. Die erfolgreiche Umsetzung wurde mittels NMR- und EI-MS-Messungen bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Signal-Set (Abb. 3.45).

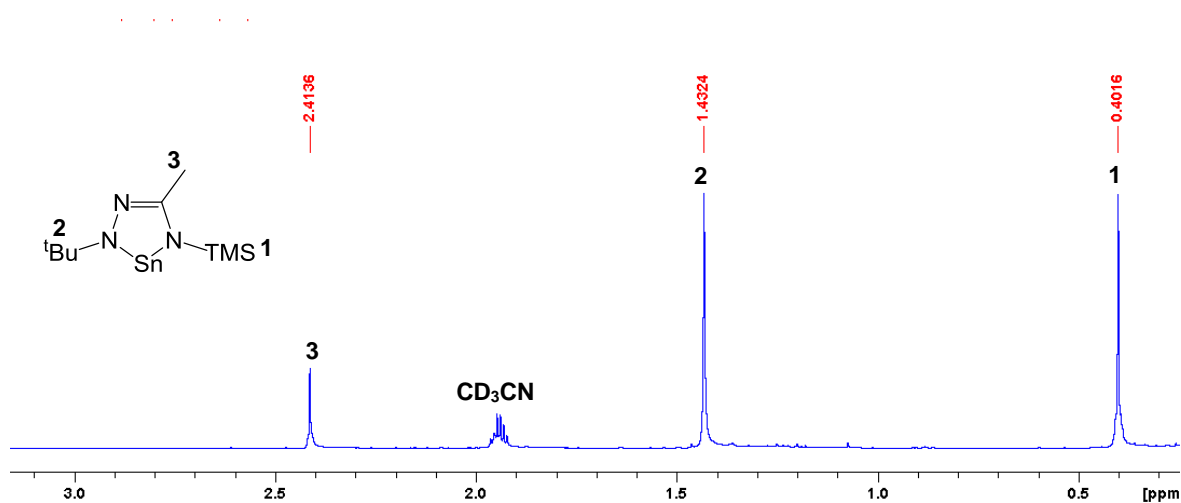


Abb. 3.45: ^1H -NMR-Spektrum von [Sn(btaa)] (CD_3CN , 300.1 MHz, 300 K).

Da die Elektronendichte im Ligandring vermutlich nicht lokalisiert vorliegt, sollten sich die Werte der Bindungslängen im Heterozyclus SnN_3C stark annähern. Eine Einkristallstruktur für [Sn(btaa)] konnte nicht erhalten werden, sodass die in Schema 3.61 dargestellte Konfiguration von [Sn(btaa)] nicht eindeutig nachgewiesen ist.

3.6. Komplexierung von Triphenylformazan (Htpf)

Seit der ersten Beschreibung von 1,3,5-Triphenylformazan 1884 durch PINNER, konnte eine Vielzahl unterschiedlichster N,N' -di-Arylliganden und deren Komplexe synthetisiert werden.^[1] Die von BAMBERGER *et al.* ins Leben gerufene Übergangsmetall-Chemie der Formazane blickt seither auf eine lange Tradition zurück.^[22] 2014 gelang OTTEN *et al.* die Darstellung der ersten Alkali-Formazanidosalze.^[26] Zudem konnte 2007 durch die Arbeiten von HICKS das Spektrum der Formazanidokomplexe auf das Element Bor erweitert werden.^[19] Die Borkomplexe heben sich besonders aufgrund ihrer ausgeprägten Redoxchemie von bisherigen Formazanidokomplexen ab.^[102] Auch im Bereich der Polymerisation stellen die Borkomplexe eine interessante Alternative zu gängigen Verbindungen dar.^[165] Folgerichtig konnten 2016 von der Gruppe um SUNDERMEYER *et al.* die Komplexe der höheren Homologen Aluminium, Gallium und Indium durch Umsetzung von Trimethylmetallverbindungen mit 1,3,5-Triphenylformazan hergestellt werden.^[27] Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden in dieser Arbeit weitere Komplexierungsreaktionen des Htpf-Liganden durchgeführt. Zunächst sollten die entsprechenden Alkalimetallsalze dargestellt werden, um über einen Formazanidanion-Präkursor zu verfügen. Schließlich sollten neuartige Komplexverbindungen der Gruppe 13 und 4 synthetisiert werden und deren elektrochemische und katalytische Eigenschaften untersucht werden.

3.6.1. Alkalimetallsalze

Obwohl Htpf erstmals 1884 synthetisiert wurde und seitdem zahlreiche Formazanderivate zu Komplexen umgesetzt worden sind, ist das Spektrum der tpf-Komplexe sehr klein. Erst ab 2014 wurde Htpf aufgrund seiner interessanten spektroskopischen Eigenschaften wieder vermehrt als Ligand für die Metalle der Gruppe 13 eingesetzt.

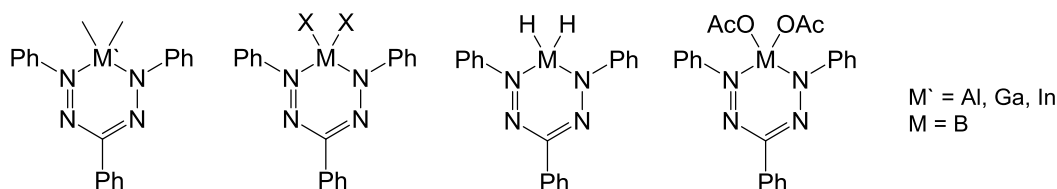
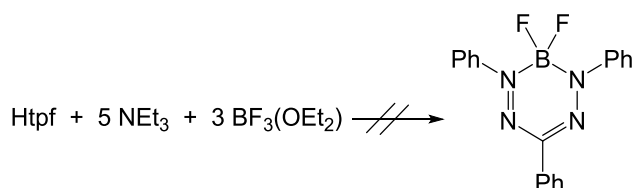


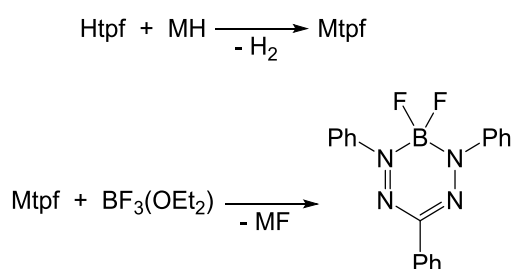
Abb. 3.46: Komplexchemie des 1,3,5-Triphenylformazanido-Liganden.

Besonderes Interesse galt in jüngster Zeit den Halogenidokomplexen, da es sich bei den entsprechenden BF_2 -Komplexen um redox-aktive, fluoreszierende Farbstoffe handelt, die somit vielseitig einsetzbar sind.^[102] Da die Synthese zahlreicher aryl-substituierter BF_2 -Komplexe bereits beschrieben worden ist, sollte auch das im Fokus dieser Arbeit stehende Htpf zu dem entsprechenden Borkomplex umgesetzt werden. Bei dem Versuch durch Deprotonierung von Htpf einen BF_2 -tpf-Komplex zu synthetisieren konnte jedoch kein sauberes Produkt isoliert werden (Schema 3.62),



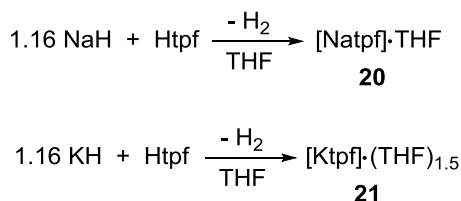
Schema 3.62: Versuch der Darstellung von [F₂B(tpf)].

Stattdessen sollte die Darstellung von [F₂B(tpf)] über einem zweistufigen Prozess, der Darstellung eines Alkalimetallsalzes des Liganden und einer anschließenden Salzmetathese-Reaktion mit [BF₃(OEt₂)] ablaufen (Schema 3.63).



Schema 3.63: Versuch der Darstellung von [F₂B(tpf)].

Sowohl das Natrium- als auch das Kaliumsalz von Htpf konnten in guten Ausbeuten (71%; 73%) als grüner metallisch-schimmernder Feststoff erhalten werden.



Schema 3.64: Darstellung von [Na(tpf)(THF)] **20 und [K(tpf)(THF)_{1.5}] **21**.**

In Abbildung 3.47 sind die ¹H-NMR-Spektren von Htpf (grün), [K(tpf)(THF)_{1.5}] (blau) und [Na(tpf)(THF)] (rot) gegenübergestellt.

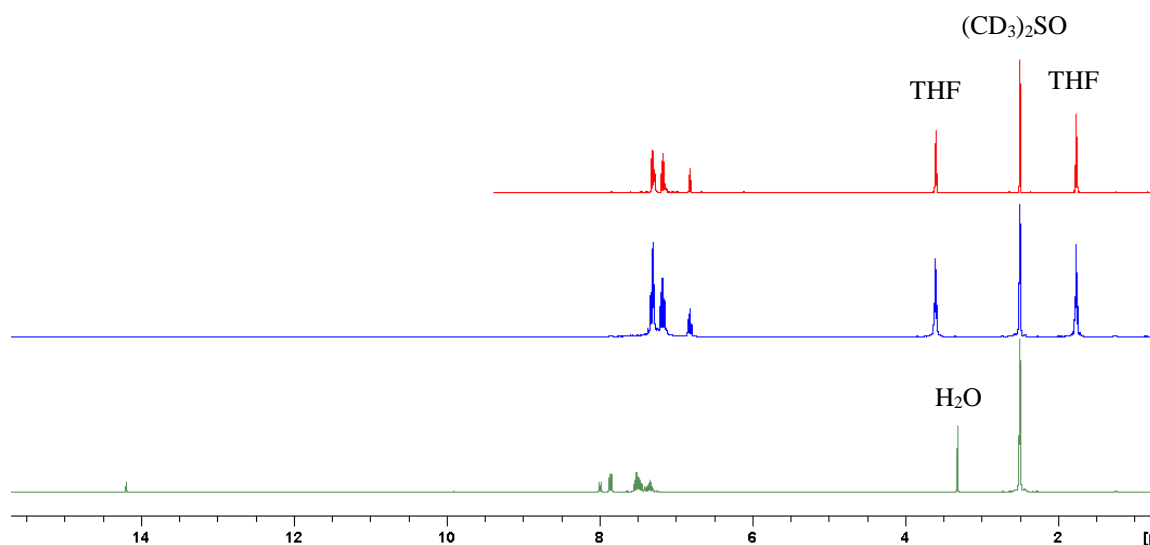


Abb. 3.47: ^1H -NMR-Spektrum von Htpf (grün), $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ (blau) und $[\text{Na}(\text{tpf})(\text{THF})]$ (rot) ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 300.1 MHz, 300 K).

In den NMR-Spektren der Alkalimetallsalze ist die Abwesenheit des N-H-Signals des neutralen Liganden bei 14.2 ppm der eindeutige Nachweis für die erfolgreiche Deprotonierung von Htpf. Zudem sind die aromatischen Signale der Alkalimetallsalze deutlich hochfeldverschoben. Ein weiterer Unterschied zum Spektrum des freien Liganden sind die vorhandenen THF-Signale, die durch eine Adduktbildung zwischen Metallatom und THF zustande kommen. Diese Beobachtung machte auch OTTEN bei dem von ihm untersuchten Alkaliformazanidosalzen.^[26] Da es nicht möglich war eine Kristallstruktur für $[\text{K}(\text{tpf})]$ und $[\text{Na}(\text{tpf})]$ zu erhalten, wurde anhand der NMR-Spektren ermittelt wie viele Äquivalente THF eine Adduktbildung eingehen. Während an das Natriumatom ein THF-Molekül koordiniert, so scheint das Kaliumsalz durch ein zusätzliches THF-Molekül eine Verbrückung zum benachbarten Formazanidanion einzugehen. Auf eine $[\text{K}(\text{tpf})]$ -Einheit kommen also 1.5 Moleküle THF. Es wird zudem vermutet, dass das Formazanidanion über die internen Stickstoffatome an das Zentralatom bindet, da dieses Verhalten auch bei sämtlichen von OTTEN untersuchten Alkalimetallformazanidosalzen beobachtet wurde (Abb.3.48).^[26]

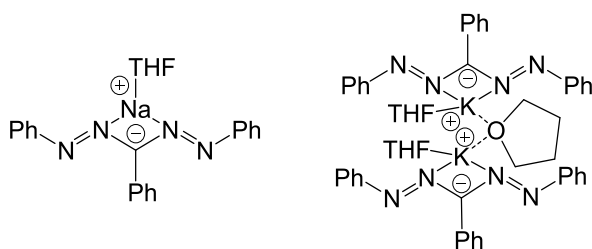
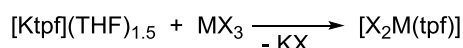


Abb. 3.48: Angenommene Strukturen der dargestellten Alkali-Triphenylformazan-Salze.

3.6.2. Halogenido-Komplexe

Gruppe 13

Neben der Darstellung des bereits erwähnten BF_2 -Komplexes sollten auch die entsprechenden Halogenido-Komplexe der schwereren Homologen Al, Ga und In synthetisiert werden. Als Metallhalogenide wurden $[\text{BF}_3(\text{OEt}_2)]$, AlCl_3 , GaCl_3 und InCl_3 , als Alkalimetallsalz wurde $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ eingesetzt.



Schema 3.65: Versuch der Darstellung von Halogenido-Triphenylformazan-Komplexen der Gruppe 13.

Während bei der Umsetzung von $[\text{BF}_3(\text{OEt}_2)]$ auch bei erhöhter Temperatur (70 °C) keine Umsetzung stattfand, zeigten die übrigen Reaktionsgemische nach Zugabe der Metallhalogenide (AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3) deutliche Anzeichen einer Umsetzung. So kam es schon nach kurzer Zeit bei RT zu einem Farbumschlag von einer violetten zu einer blauen THF-Lösung. Trotz vollständigem Luft- und Wasser-Ausschluss, wurde schon während der Aufarbeitung der Ansätze deutlich, dass die gebildeten blauen Feststoffe sehr hydrolyseempfindlich sind. So fand nach Isolierung der Produkte eine rasche und stetige Entfärbung der blauen Feststoffe statt. Auch die Signale der entsprechenden NMR-Spektren waren nicht eindeutig zuzuordnen. Zudem zeigten alle Spektren das N-H-Signal des neutralen Formazanliganden.

Gruppe 4

Aufgrund der ähnlicher Atomradien zwischen den Metallkationen der Gruppe 13 und der Gruppe 4 sollten auch die Metallhalogenide der Gruppe 4 mit $[\text{K}(\text{tpf})]$ umgesetzt werden. Die erwarteten Halogenidokomplexe stellen aufgrund ihrer ähnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften eine interessante Alternative zu den entsprechenden NacNac-Komplexen dar. Abbildung 3.49 zeigt zwei Vertreter dieser Komplexklasse, die als Katalysatoren in der Ethylenpolymerisation zum Einsatz kommen.

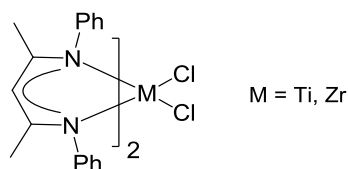
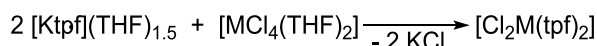


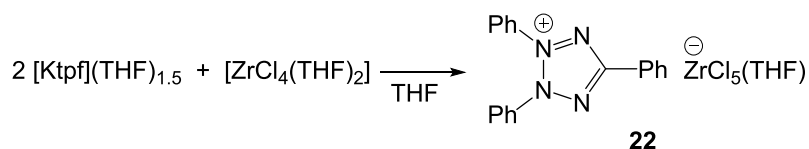
Abb. 3.49: Gruppe-4- β -Diketiminato-Komplexe. ^[166,167]

Für die Umsetzungen mit $[\text{K}(\text{tpf})]$ wurden als Metallpräkursoren $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ und $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ verwendet (Schema 3.66).



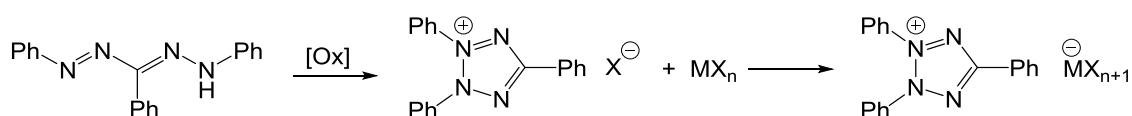
Schema 3.66: Versuch der Darstellung von Gruppe-4-Formazanido-Komplexen.

Bei der Umsetzung mit $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ konnte keine eindeutige Aussage über eine mögliche Umsetzung gemacht werden, da neben etlichen Nebenprodukten auch der neutrale Formazanligand zurückgebildet wurde. Auch die Umsetzung mit $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ führte nicht zu dem erwarteten disubstituierten Zirkoniumkomplex. Als Nebenprodukt wurde in 33% Ausbeute ein Tetrazolium-Pentachloridozirconat isoliert und strukturell charakterisiert (Schema 3.67).



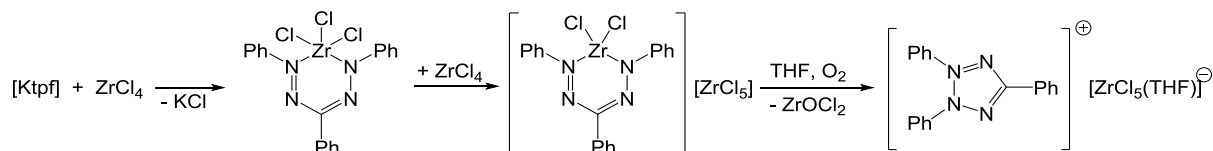
Schema 3.67: Darstellung von $[\text{tpt}]^+[\text{ZrCl}_5(\text{THF})]^-$ 22.

Die Oxidation des Formazanidanions zum Tetrazolium-Salz überrascht, da ZrCl_4 nicht als gängiges Oxidationsmittel bekannt ist. Obwohl für Tetrazoliumsalze bereits ein breites Spektrum an Gegenanionen eingesetzt wurde, ist $[\text{tpt}][\text{ZrCl}_5(\text{THF})]$ das erste Tetrazoliumsalz, das durch ein Zirkoniumanion stabilisiert wird. Die bisher dargestellten Triphenyltetrazoliumsalze wurden ausschließlich über einen zweistufigen Mechanismus dargestellt, indem zunächst das Triphenyltetrazoliumhalogenid dargestellt wurde. Anschließend kommt es zur Aufnahme des Halogenids durch das eingesetzte Metallhalogenid (Schema 3.68).



Schema 3.68: Zweistufige Darstellung eines Metallstabilisierten Tetrazoliumsalzes.

THIELE *et al.* konnten zeigen, dass Zr-Cl-Bindungen durch Wechselwirkungen zwischen neugeknüpften Zr-N-Bindungen gelockert werden, und es schließlich zur Cl⁻-Abspaltung kommen kann.^[168] Das so gebildete Zirconoceniumkation könnte auch für die Bildung von [tpt][ZrCl₅(THF)] verantwortlich sein. Basierend auf diesem Wissen postulierten wir für die Darstellung von [tpt][ZrCl₅(THF)] folgenden Mechanismus.



Schema 3.69: Vermeintlicher Mechanismus der Darstellung von [tpt][ZrCl₅(THF)].

Bei [tpt][ZrCl₅(THF)] handelt es sich um einen schwer löslichen, rosafarbenen Feststoff, weshalb kernresonanzspektroskopische Untersuchungen nur in (CD₃)₂SO durchgeführt werden konnten (Abb. 3.50).

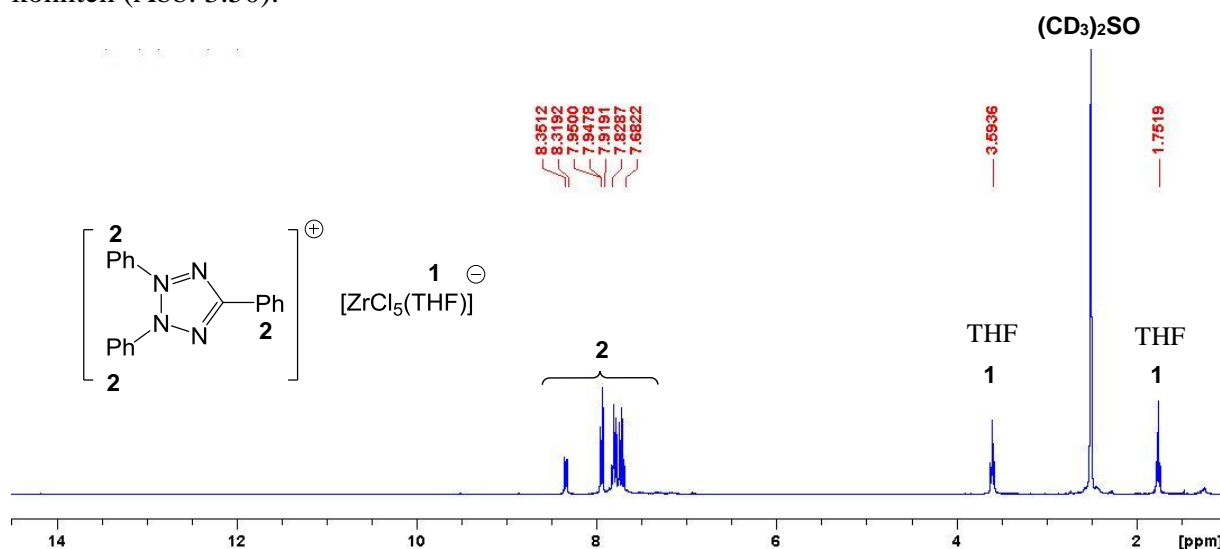


Abb. 3.50: ¹H-NMR-Spektrum von [tpt][ZrCl₅(THF)] ((CD₃)₂SO, 300.1 MHz, 300 K).

Die zwei Signale im Hochfeld entsprechen den Protonen des THF-Moleküls, das ein Addukt mit dem Zr⁴⁺-Kation eingeht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt deutlich, dass die in Nachbarschaft stehenden Phenylsubstituenten des Tetrazolats (Position N3 und N2) chemisch äquivalent sind, da die positive Ladung im Tetrazolring einer starken Delokalisierung unterliegt. Um diesen Aspekt zu unterstreichen, wurde eine Einkristallstrukturanalyse von [tpt][ZrCl₅(THF)] durchgeführt. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 3.51 dargestellt.

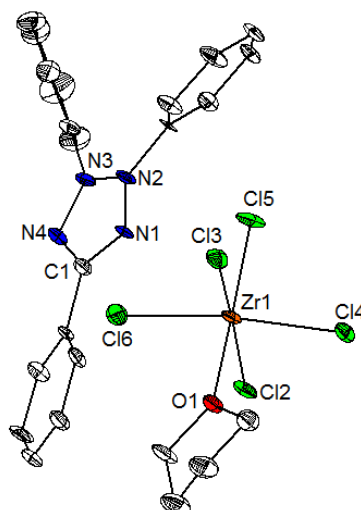


Abb. 3.51: Einkristallstruktur von [tpt][ZrCl₅(THF)]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.311(5), N2-N3 1.336(5), N3-N4 1.317(5), N4-C1 1.347(5), N1-N2-N3 110.0(3), N2-N3-N4 110.2(3), N3-N4-C1 103.3(3), N4-C1-N1 112.7(4).

[tpt][ZrCl₅(THF)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bildung eines Pentachloridozirkonats ist selten und taucht kristallographisch meist als Dimer [Zr₂Cl₁₀]²⁻ auf,^[169–172] da letzteres in der bevorzugten oktaedrischen Konformation vorliegt (Abb. 3.52). Durch die Ausbildung eines THF-Addukts konnte ZrCl₅⁻ jedoch ebenfalls in der oktaedrischen Konformation stabilisiert werden. Das addukt-stabilisierte Anion konnte bereits von HIERSO *et al.* beobachtet werden (Abb. 3.52).^[173]

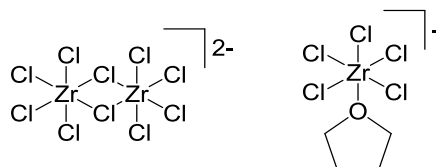


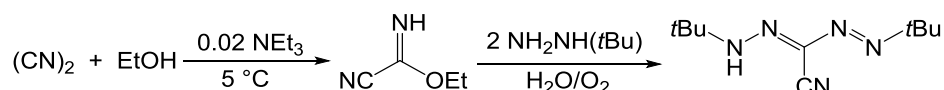
Abb. 3.52: Struktur von Zr₂Cl₁₀²⁻ und ZrCl₅(THF)⁻.

Die apikale Zr-Cl-Bindung des kristallisierten Pentachloridozirkonats ist mit 2.411(1) Å deutlich kürzer als jede der vier äquatorialen Zr-Cl-Bindungen. Die fünf Atome im Tetrazoliumring sind coplanar. Die Bindung N2-N3 ist aufgrund der Abstoßung zwischen den entsprechenden Phenylsubstituenten länger als die anderen N-N-Bindungen in Tetrazolring.

3.7. *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon (**H₄boda**) 23

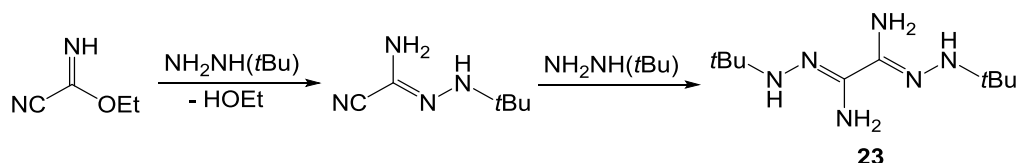
3.7.1. Synthese

Bei der eher ungewollten Synthese von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon war die ursprüngliche Zielverbindung das bislang unbekannte 1,5-Di-*tert*-butyl-3-cyanoformazan (Schema 3.70).



Schema 3.70: Versuch der Darstellung des unbekannten 1,5-di-*tert*-Butyl-3-cyanoformazans.

Die Synthese des Cyanformimidethylester-Zwischenprodukts ist literaturbekannt und konnte mit einer Ausbeute von 64% reproduziert werden. Die anschließende Umsetzung mit *tert*-Butylhydrazin lieferte allerdings nicht das gewünschte Formazan. Stattdessen wurde über den folgenden Mechanismus der neue Oxal-di-amidrazonligand erhalten.



Schema 3.71: Darstellung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon **23**.

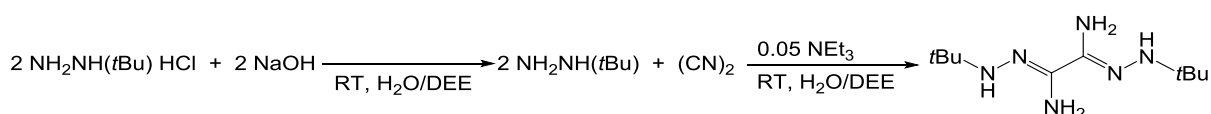
Während im ersten Reaktionsschritt die Etoxygruppe wie gewünscht durch ein Äquivalent Hydrazin substituiert wird, greift im zweiten Schritt ein weiteres Äquivalent Hydrazin am Kohlenstoffatom der verbliebenen Cyanogruppe an. Dafür verantwortlich ist die höhere Elektrophilie des Cyankohlenstoffatoms, da im zunächst gebildeten Amidrazon das zentrale Kohlenstoffatom aufgrund der entstandenen N-C=N- π -Delokalisierung nicht mehr ausreichend elektrophil ist, um vom Hydrazin angegriffen zu werden.

H₄boda ist im Gegensatz zum gewünschten Formazanliganden aufgrund des hohen Molekulargewichts, einer hohen Verdampfungsenthalpie und der drei N-H-Funktionalitäten für Anwendungen zur Gasphasenabscheidung eher ungeeignet. Stattdessen kann die Verbindung als potentieller Präkursor eingesetzt werden, um III-V-Halbleiterschichten über Spincoating- und Annealing-Prozesse zu generieren.

Ein weiterer positiver Aspekt von **H₄boda** gegenüber den bisher untersuchten Formazanliganden, ist die einfache Synthese und Handhabung. So ist **H₄boda** als Neutralligand

luftstabil und unterliegt keinen Zersetzungs- oder Folgereaktion, wie es beispielsweise bei Hdbmf der Fall ist.

Um die Raum-Zeit-Ausbeute zu optimieren, wurde die Syntheseroute ausgehend von *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid auf eine einstufige *one-pot*-Synthese reduziert. Dabei wird zunächst *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid in einem H₂O/Et₂O-Gemisch gelöst und mit NaOH deprotoniert. Anschließend wird als basischer Katalysator NEt₃ zugegeben. Um das Oxal-di-amidrazon zu bilden wird Dicyan unter langsamer Kondensation eingeleitet. Auf diesem Weg konnte H₄boda in 41%iger Ausbeute als leicht bräunlicher Feststoff isoliert werden (Schema 3.72).



Schema 3.72: Optimierte Darstellung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon.

Bei 8 °C kristallisierte H₄boda aus einer Diethyletherlösung als farblose Blöcke in der tetragonalen Raumgruppe *I*4₁/*a* mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass H₄boda, wie auch die bereits untersuchten *tert*-butylsubstituierten Formazane, in der Konformation *E*, *s-trans*, *E* vorliegt (Abb. 3.53).

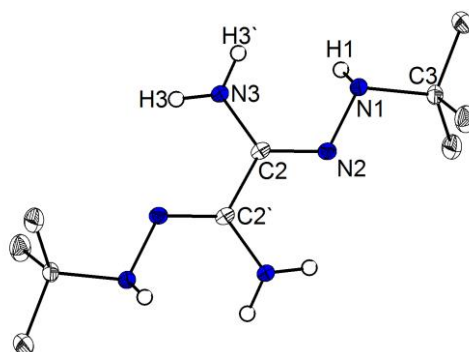


Abb. 3.53: Kristallstruktur von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon 23. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.405(1), N2-C2 1.282(2), C2-N3 1.392(1), C2-C2' 1.478(2), N1-N2-C2 115.2(1), N2-C2-N3 125.1(1), N2-C2-C2' 117.5(1), N3-C2-C2' 117.4(1).

Als Vergleichsstruktur dient die einzige bisher veröffentlichte Struktur eines Oxal-di-amidrazons.^[174]

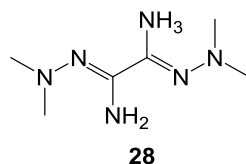


Abb. 3.54: Strukturformel des einzigen strukturell charakterisierten Oxal-di-amidrazons: *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon 28.^[174]

In Tabelle 3.17 sind relevante Bindungslängen und -winkel der beiden Oxal-di-amidrazone gegenübergestellt.

Tab. 3.17: Relevante Bindungslängen und -winkel von H₄boda 23 und *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon 28.^[174]

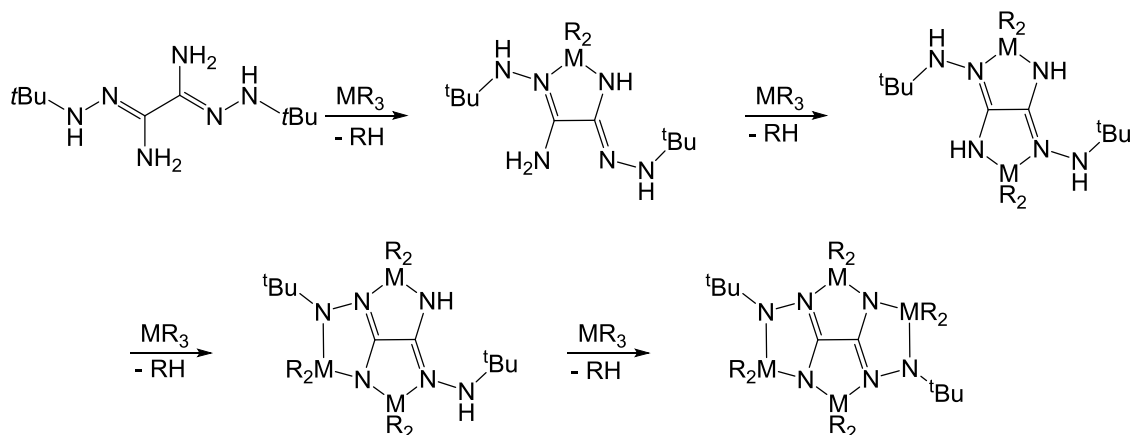
| | 23 | | 28 | | | 23 | | 28 | |
|--------|-----------|----------|-----------|--|---------------|-----------|----------|-----------|--|
| C2-C2` | 1.478(2) | | 1.488(4) | | N2-C2-N3 | 125.1(1) | 127.0(3) | 127.2(3) | |
| C2-N3 | 1.392(1) | 1.352(3) | 1.347(4) | | N2-C2-C2` | 117.5(1) | 116.4(3) | 116.5(2) | |
| N2-C2 | 1.282(2) | 1.286(4) | 1.287(4) | | N3-C2-C2` | 117.4(1) | 116.7(2) | 116.3(3) | |
| N2-N1 | 1.405(1) | | 1.363(5) | | N1-N2-C2-C2` | 178.6(1) | | 178.5(3) | |
| | | | | | N2-C2-C2`-N2` | 180.0(1) | | 178.5(3) | |
| | | | | | N3-C2-C2`-N2` | 2.4(2) | | 2.4(4) | |
| | | | | | N2-C2-C2`-N3` | 2.4(2) | | 0.6(4) | |
| | | | | | N3-C2-C2`-N3` | 180.0(1) | | 178.5(3) | |

Interessanterweise besitzt **28** zwischen den zentralen quartären Kohlenstoffatomen keine Symmetrieebene, sodass beide Seiten des Moleküls unterschiedliche Bindungslängen und -winkel aufweisen. Besonders bei den Torsionswinkeln von **28** ist der sehr kleine Torsionswinkel N2-C2-C2`-N3 auffallend. Bei H₄boda hingegen sind die Torsionswinkel auf beiden Seiten der Symmetrieebene naturgemäß gleich. Abgesehen davon sind kaum auffällige Unterschiede zwischen den beiden Molekülen auszumachen. In beiden Molekülen sind die Bindungen C2-N3 wesentlich kürzer als typische N-C-Einfachbindungen, was darauf hindeutet, dass in der N2-C2-N3-Gruppe eine π -Delokalisierung vorliegt.

3.7.2. Komplexierung

Da sich diese Arbeit mit der Synthese von Komplexen beschäftigt, die als Beschichtungsmaterialien in der Halbleitertechnik eingesetzt werden sollen, wurden die Oxal-di-amidrazone zunächst auf ihre Affinität gegenüber typischen Halbleitermetallorganylen getestet. Auch vom synthetischen Standpunkt aus ist die Komplexierung der Oxal-di-

amidrazon interessant, da diese je nach Anzahl der N-H-Funktionalitäten bis zu vier Äquivalente eines Metallkations aufnehmen könnten. Die schrittweise Metallierung der vier Amineinheiten ist in Schema 3.73 gezeigt.



Schema 3.73: Schrittweise Metallierung von H₄boda.

Des Weiteren stellen sich die Fragen, ob die Liganden mono- oder wie in Schema 3.73 bidentat an das Metallkation koordinieren, ob die Chelatringe in fünf- oder sechs-gliedriger Form vorliegen und welche Positionen das Metallkation bevorzugt (Abb. 3.55).

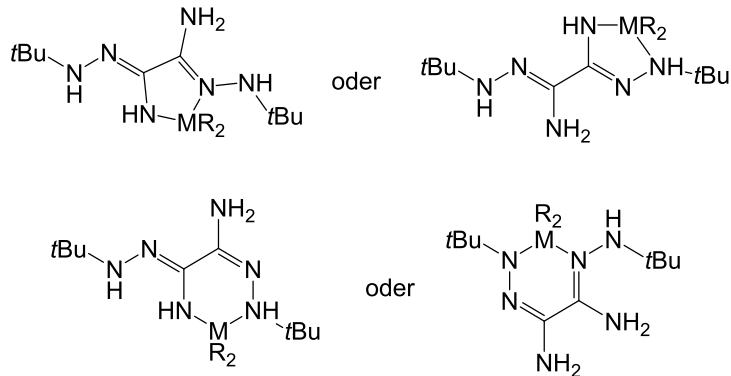
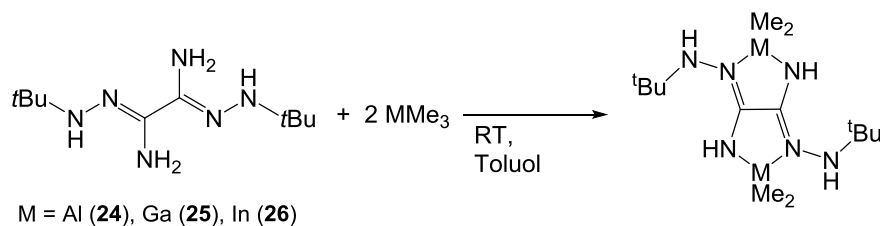


Abb. 3.55: Mögliche Koordinationsmodi von Metallorganylen an H₄boda.

N,N'-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon reagiert unter Eliminierung von zwei Äquivalenten Methan mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium, -gallium und -indium zu den entsprechenden zweifach-koordinierten *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon-Komplexen (Schema 3.74).



Schema 3.74: Darstellung der Oxal-di-amidrazonkomplexe $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{H}_2\text{boda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})]$.

Die Verbindungen **24**, **25** und **26** wurden als weiße, pulverige Feststoffe erhalten. Die geringen Ausbeuten (**24**: 35%; **25**: 35%; **26**: 32%) könnten durch die Vielzahl an Koordinationsmöglichkeiten des Oxal-di-amidrazons verursacht worden sein. Alle drei Komplexverbindungen zeichnen sich durch zwei fünf-gliedrige Chelatringe der Form MN_2C_2 aus. Wie aus den kristallographischen Messungen hervorgeht (Abb. 3.58), ziehen die Metallkationen das sp^2 -hybridisierte Stickstoffatom der benachbarten NH-Funktionalität vor, sodass die Bildung eines sechs-gliedrigen Chelatringes nicht zu Stande kommt. Vermutlich verhindert die in Nachbarschaft stehende und sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe eine Koordination. Wie schon bei der Umsetzung der Formazanliganden, steigt mit der Ordnungszahl der Metallkationen auch die Selektivität und die Reinheit des Produkts. So zeigen die Werte der elementaranalytischen Messungen des Indiumkomplexes nahezu keine Abweichung von der erwarteten Zusammensetzung, während die Werte der CHN-Messungen für **24** nicht mehr innerhalb der Standardabweichung liegen. Der Aluminiumkomplex zeigt schon im NMR-Spektrum deutlich die Bildung eines Nebenprodukts, weshalb die elementaranalytische Untersuchung wenig Aussagekraft besitzt. Dennoch konnte für alle drei Ansätze eine Einkristallstrukturanalyse der Produkte durchgeführt werden. Trotz der hohen Hydrolyseneigung der Komplexe, konnte für den Galliumkomplex zudem eine Hochauflösung durch LIFDI-MS-Messungen erhalten werden. Im folgenden Abschnitt werden die gesammelten analytischen Ergebnisse verglichen und diskutiert. Abbildung 3.56 und 3.57 zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **25** und **26**.

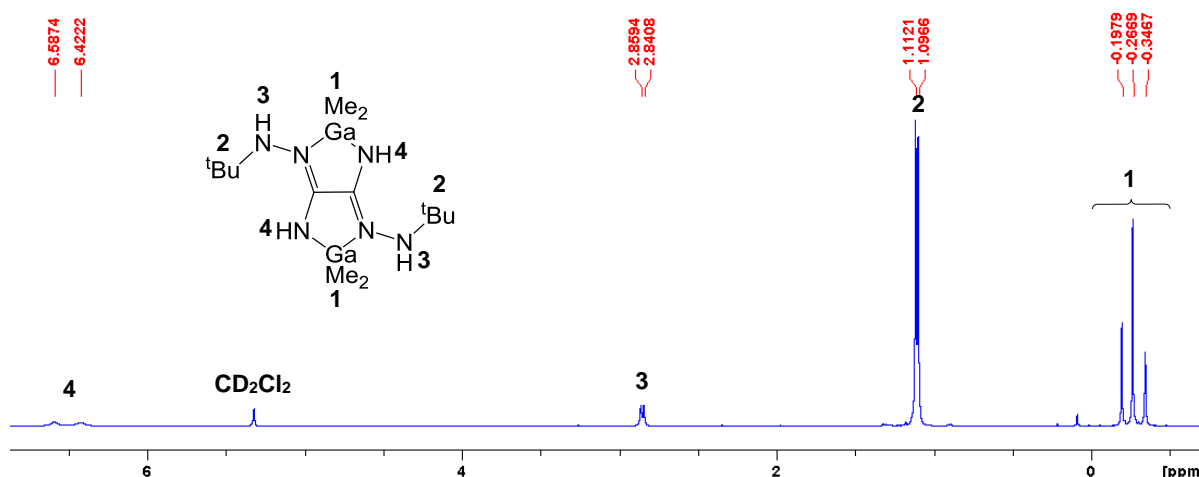


Abb. 3.56: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz, 300 K).

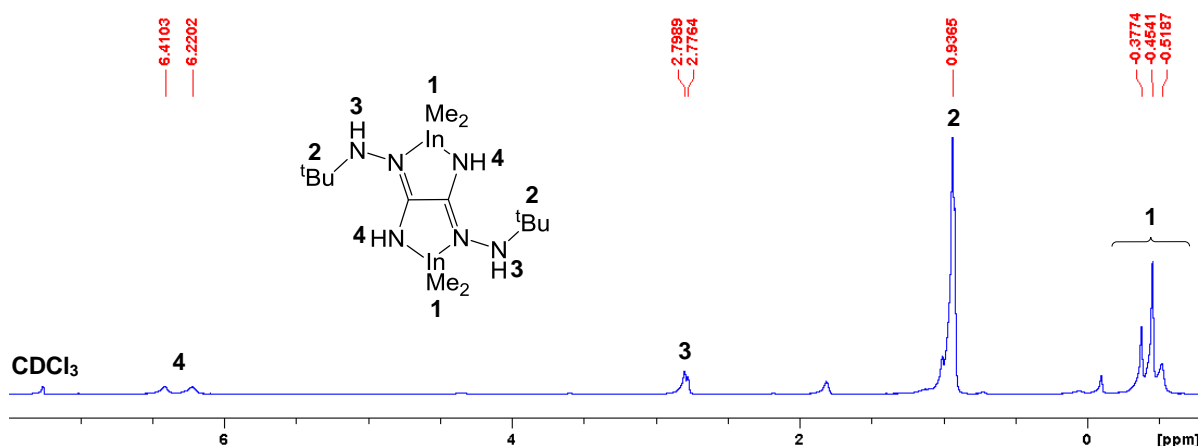


Abb. 3.57: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ (CDCl_3 , 300.1 MHz, 300 K).

Von den 6 N-H-Protonen des Neutralliganden sind im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **25** und **26** jeweils nur noch 4 magnetisch nicht äquivalente Protonen bei 2.84/2.86 und 6.42/6.59 ppm ($[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$) sowie bei 2.78/2.80 ppm und 6.22/6.41 ppm ($[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})]$) verblieben. Außerdem lässt sich deutlich erkennen, dass die Strukturen der beiden Komponenten keine C_2 oder C_s -Symmetrie aufweisen, da die zwei MMe_2 -Gruppen in drei Signale mit dem Integralverhältnis 3:6:3 bei -0.35 bis -0.20 ppm ($[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$) und -0.62 bis -0.38 ppm ($[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})]$) aufspalten. Die Aufspaltung der beiden peripheren *tert*-Butylgruppen in zwei Signale, deutet zudem darauf hin, dass die beiden Alkyl-Substituenten nicht magnetisch äquivalent sind. Eine Erklärung für die deutlich verbreiterten Signale des Indiumkomplexes in Abbildung 3.57 konnte nicht gefunden werden.

Der Galliumkomplex **25** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer CH₃CN-Lösung von 40 auf 0 °C. Der Indiumkomplex **26** musste mit zwei Äquivalenten dmap zum Addukt umgesetzt werden, um eine Kristallisation zu begünstigen. Nach Abkühlen des DMAP-Addukts in Toluol auf 0 °C kristallisierte **26-(dmap)₂** als farblose Nadeln aus. **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*; und **26-(dmap)₂** in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁.

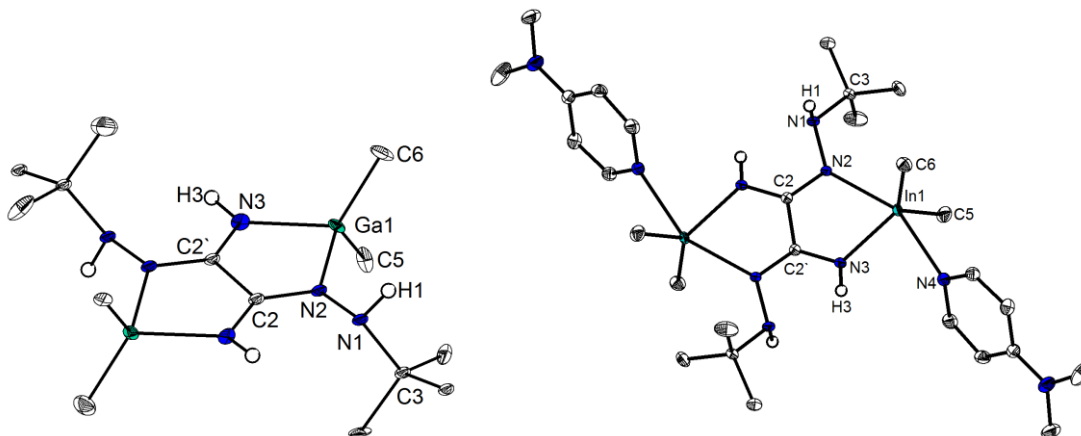
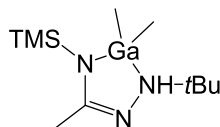


Abb. 3.58: Kristallstruktur von [(Me₂Ga)₂(H₂boda)] (links). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.436(1), N2-C2 1.320(1), C2-C2' 1.498(1), C2'-N3 1.319(1), N3-Ga1 1.983(8), Ga1-N2 2.020(8), Ga1-C5 1.966(9), Ga1-C6 1.964(9), N1'-N2' 1.449(1), N2'-C2' 1.327(1), C2'-N3' 1.320(1), N3'-Ga1' 1.973(7), Ga2-N2' 2.022(8), Ga1'-C5' 1.981(1), Ga1'-C6' 1.978(9), N2-C2-C2' 114.6(7), C2-C2'-N3 115.6(7), C2'-N3-Ga1 114.3(6), N3-Ga1-N2 81.7(3), Ga1-N2-C2 1136(6), Ga1-N2-N1 132.3(6), C5-Ga1-C6 121.6(4), N2'-C2'-C2 115.4(7), C2'-C2-N3' 114.3(7), C2-N3'-Ga1' 115.5(6), N3'-Ga1'-N2' 81.6(3), Ga1'-N2'-C2' 113.0(6), Ga1'-N2'-N1' 132.1(6), C5'-Ga1'-C6' 121.8(4). Kristallstruktur von [(Me₂In)₂(H₂boda)(DMAP)₂] (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.444(2), N2-C2 1.321(2), C2-C2' 1.516(3), C2'-N3 1.322(2), N3-In1 2.149(1), In1-N2 2.374(1), In1-N4 2.504(1), In1-C5 2.176(2), In1-C6 2.177(2), N2-C2-C2' 115.4(2), C2-C2'-N3 116.6(2), C2'-N3-In1 120.9(1), N3-In1-N2 72.3(4), In1-N2-C2 113.9(9), In1-N2-N1 135.0(9), C5-In1-C6 129.8(6).

Die Molekülstruktur von **25** weist eine verzerrte tetraedrische Koordination an den Ga³⁺-Kationen auf. Je zwei Koordinationsstellen sind von einem endständigen und einem internen Stickstoffatom des zweifach-deprotonierten Liganden besetzt. Die Koordinationssphäre der Kationen wird durch die zwei verbliebenen Methylsubstituenten vervollständigt. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen (Ga1-C5/6: 1.978(9)/1.981(10) Å; Ga1'-C5'/6': 1.964(9)/1.966(9) Å) liegen im Bereich entsprechender Bindungen des von uns untersuchten fünf-gliedrigen Galliumkomplexes [Me₂Ga(Hbaa)] (Abb.3.59).



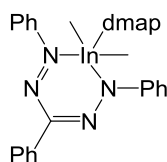
Ga-C: 1.9762(18)/1.973(2) Å

Abb. 3.59: Strukturformel und ausgewählte Bindungslängen von [Me₂Ga(Hbaa)].

Der hohe sterische Anspruch der N(*t*Bu)-Gruppe und die damit verbundene Abstoßung spiegelt sich in den unterschiedlich langen Ga-N-Bindungen des jeweiligen Heterozycluses wieder (**Ga1-N2/Ga1-N3**: 2.020(8)/1.983(8) Å; **Ga1'-N2' Ga1'-N3'**: 2.022(8)/ 1.973(7) Å).

Wie an der Summe der Innenwinkel jedes fünf-gliedrigen Rings erkennbar ist (539.8°), sind die beiden Heterozyklen GaN₄C nahezu planar. Die Planarität der Komplexverbindung erlaubt es, dass sich die beiden sterisch anspruchsvollen Methylgruppen am jeweiligen Metallkation aus dem Weg gehen können, was eine Aufweitung des CH₃-Ga-CH₃-Winkels (**C5-Ga1-C6**: 121.6(4)°; **C5'-Ga1'-C6'**: 121.8(4)) zur Folge hat und es somit zu einer deutlichen Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° kommt.

Wie in Abbildung 3.58 zu erkennen ist, wurde die Kristallbildung des Indiumkomplexes durch Zugabe von zwei Äquivalenten dmap und unter Bildung eines In-N-Addukts begünstigt. Auch Verbindung **26-(dmap)₂** ist kristallographisch bedingt inversionssymmetrisch. Das Inversionszentrum liegt auf der Achsenmitte von C2-C2'. Die Koordination an den In³⁺-Kationen lässt sich sowohl als verzerrt quadratisch-pyramidal als auch als trigonal-bipyramidal beschreiben. Bezogen auf letztere Konfiguration besetzen die Stickstoffatome N2 und N3 des Liganden eine apikale und eine äquatoriale Position, während der dmap-Ligand über die andere apikale Position an das Metallkation bindet. Die zwei verbleibenden äquatorialen Positionen werden von zwei Methylgruppen besetzt. Die Indium-Kohlenstoff-Bindungslängen (**In1-N2/In1-N3**: 2.1759(15)/2.1774(15) Å) zeigen keinen signifikanten Unterschied zu strukturell verwandten Komplexen (Abb. 3.60).



In-C: 2.1528(14)/2.1552(14) Å

Abb. 3.60: Strukturformel und ausgewählte Bindungslängen von [Me₂In(tpf)(dmap)].^[27]

Die kürzeste In-N-Distanz wird in der äquatorialen Ebene beobachtet (**In1-N3**: 2.1487(12) Å). Der sehr kurze Abstand lässt für N3 einen amidischen Charakter vermuten. Für die Donorbindung des formal neutralen Diimin-Stickstoffatoms N2 wurde hingegen eine deutlich längere In-N-Distanz (**In1-N2**: 2.374(1) Å) beobachtet. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die bei dem leichteren Homologen **25** beobachtete Äquivalenz der beiden N-Donorzentren im Fall von **26-(dmap)**₂ durch die Koordination von dmap aufgehoben wird. Ein weiterer Unterschied zwischen **26-(dmap)**₂ und dem leichteren Homologen **25** ist die geringe aber deutlich sichtbare Abweichung der Metallzyklen vom planaren Ringsystem. Der Winkel zwischen den Flächen N2-C1-C1'-N3 und N2-In1-N3 beträgt in **26-(dmap)**₂ 351.9° (**25**: 359.0°/358.0°). Verursacht wird die leicht abgewinkelte Struktur durch den kleineren Bisswinkel am In³⁺-Kation (72.3(4)°; **25**: 81.7(3)°) und die durch den dmap-Liganden hervorgerufene höhere Koordinationszahl.

Sowohl die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie als auch der Elementaranalyse deuten darauf hin, dass bei der Umsetzung von TMA, im Vergleich zu den höheren Homologen, die Selektivität der Synthese herabgesetzt wird. Dies hat zur Folge, dass es zur Bildung von Nebenprodukten in Form von Komplexderivaten kommt. So entsteht bei der Reaktion neben dem erwarteten dinuklearen auch ein tetranuklearer Oxal-di-amidrazon-Komplex. Letzterer konnte strukturell charakterisiert werden (Abb.3.61).

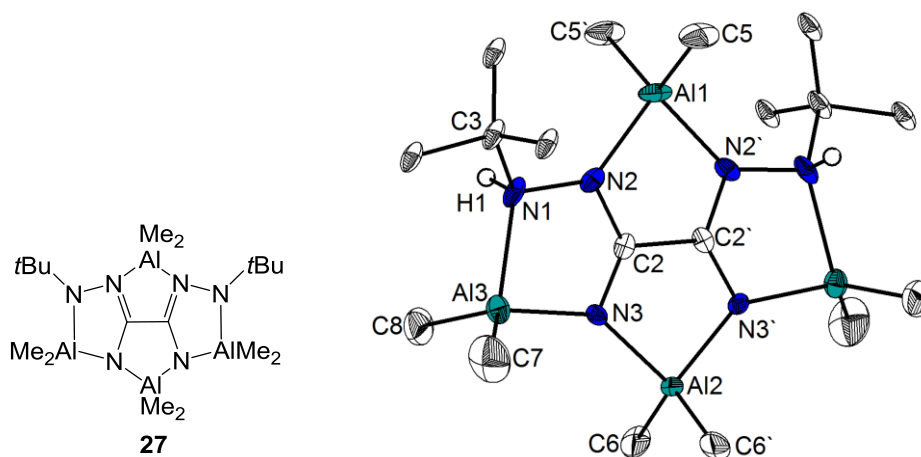


Abb. 3.61: Kristallstruktur von [(Me₂Al)₄(boda)] 20. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.457(8), N2-C2 1.333(9), C2-N3 1.306(9), N3-Al3 1.866(6), Al3-N1 2.088(7), Al3-C7 1.968(1), Al3-C8 1.948(9), C2-C2' 1.514(1), N2-Al1 1.951(6), Al1-C5/Al1-C5' 1.973(8), N3-Al2 1.914(6), Al2-C6/Al2-C6' 1.982(8), N1-N2-C2 110.1(6), N2-C2-N3 128.5(6), C2-N3-Al3 110.0(4), N3-Al3-N1 84.8(3), Al3-N1-C3 126.6(1), C7-Al3-C8 119.1(5), N2-C2-C2' 114.6(4), C2-N2-Al1 113.2(5), N2-Al1-N2' 84.5(3), C5'-Al1-C5 117.3(5), N3-C2-C2' 116.9(4), C2-N3-Al2 108.2(4), N3-Al2-N3' 89.6(3), C6-Al2-C6' 118.9(6).

$[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{H}_2\text{boda})]$ **27** wurde durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0 °C erhalten. **27** kristallisierte in der orthorombischen Raumgruppe *Pbcn*. Es fällt auf, dass das Ligandrückgrat von **27** im Gegensatz zu den bereits diskutierten Komplexen **25** und **26**-**(DMAP)**₂ nicht die zu erwartende Konformation *Z, s-trans, Z* aufweist. Stattdessen liegt die thermodynamisch instabilere, wannenartige Konformation *Z, s-cis, Z* vor, was wiederum Auswirkung auf die Symmetrie von **27** hat (Abb. 3.62).

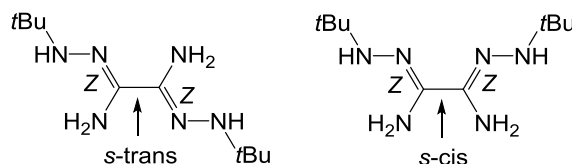


Abb. 3.62: Konformation *Z, s-trans, Z* des freien Liganden H_4boda und des Ligandrückgrats in **25 und **26**-**(DMAP)**₂ (links); Konformation *Z, s-cis, Z* des Ligandrückgrats in **27** (rechts).**

Im Aluminiumkomplex verläuft zwar eine Spiegelebene senkrecht zu der zentralen $\text{C}2\text{-C}2'$ -Bindung, die Spiegelebene parallel zu $\text{C}2\text{-C}2'$ entfällt jedoch. Daraus folgt, dass die jeweiligen Bindungslängen und -winkel der beiden Metallzyklen AlN_3C äquivalent sind, während die entsprechenden Werte der beiden Metallzyklen AlN_2C_2 Unterschiede aufweisen.

Auch der Bindungscharakter der Al-N -Bindungen im Komplex ist nicht einheitlich. Während die jeweiligen Aluminiumkationen Al1 und Al2 identische Bindungslängen zu den benachbarten Stickstoffatomen ausbilden, weisen die Bindungen Al3-N1 und Al3-N3 signifikante Unterschiede auf. Dabei deutet die kürzere Al3-N3 -Bindung (1.866(6) Å) auf eine Aluminium-Amido-Bindung hin, während es sich bei der längeren Al3-N1 -Bindung (2.088(7) Å) um eine schwache Donorbindung handelt.

Innerhalb des Komplexgrundgerüsts liegt eine starke Delokalisierung der π -Elektronendichte vor. Dadurch nähern sich sowohl die Bindungslängen der $\text{C}2\text{-N}2$ -Bindungen (1.333(9) Å) als auch die $\text{C}2\text{-N}3$ -Bindungen (1.306(9) Å) Werten typischer C-N -Doppelbindungen an. Diese Delokalisierung wird durch die verhältnismäßig kurze Bindung $\text{C}2\text{-C}2'$ (1.514(3) Å) bestätigt.

Die vierfache Metallierung von H_4boda führt dazu, dass nur noch zwei Protonen am Liganden verbleiben. Diese erfahren die höchste Stabilisierung an den terminalen Stickstoffatomen N1 bzw. $\text{N1}'$, da eine Deprotonierung eine verkürzte Al3-N1 -Bindung zur Folge hätte und eine solche Bindung aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen *tert*-Butylgruppe und Methylgruppen thermodynamisch nicht begünstigt ist.

Wie zu erwarten war, sind die beiden Metallazyklen AlN_2C_2 , aufgrund des verhältnismäßig breiten Bisswinkels ($86.9(7)^\circ$) planar. Überraschenderweise trifft dies nicht auf die beiden Metallazyklen AlN_3C zu (Innenwinkelsumme = 357.0°). Durch den spitzen Bisswinkel von $75.5(6)^\circ$ und die benachbarte *tert*-Butylgruppe scheint das Metallkation verstärkt aus der Ringebeine gedrückt zu werden, um so eine Wechselwirkung zwischen *tert*-Butylgruppe und Methylsubstituenten zu vermeiden.

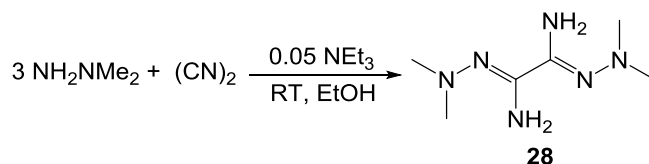
Versuche einer gezielten Darstellung tri- oder tetranuklearer boden-Aluminiumkomplexe führten zu undefinierbaren Produktgemischen. Dafür verantwortlich ist die Vielzahl von Angriffsmöglichkeiten die das Oxal-di-amidrazon bietet, sodass eine hohe Selektivität nicht gewährleistet werden kann. Anders verhält es sich mit der Komplexierung des verwandten Liganden *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon. Wie im folgenden Kapitel beschrieben lassen sich durch Variieren der eingesetzten Metallorganyl-Äquivalente die unterschiedlich koordinierten Metallkomplexe gezielt dargestellt.

3.8. *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon (**H₄moda**) **28**

3.8.1. Synthese

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, konnte die strukturell verwandte Verbindung **H₄boda** als Ligand für eine Vielzahl neuartiger Komplexverbindungen der Metalle Aluminium, Gallium und Indium eingesetzt werden. Da die Koordinationschemie der Oxal-di-amidrazone noch unerforscht ist, sollte der bekannteste Vertreter, das *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon (**H₄moda**), mit Metallorganyle der Tiele zur Reaktion gebracht werden. Im Vergleich zu **H₄boda** besitzt **H₄moda** nur vier NH-Funktionalitäten, die für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Dieser Umstand trägt zu einer erhöhten Selektivität der Umsetzungen bei. Bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten des Metallorganyls konnten so Komplexe dargestellt werden, bei denen keine freie NH-Funktionalität am Liganden verbleibt. Die so herabgesetzte Reaktivität macht die Komplexe für anwendungstechnische Prozesse der Materialchemie interessant.

Für gewöhnlich werden Oxal-di-amidrazone wie **H₄moda** durch Reaktion von Dicyan,^[175] Di-thiooxamid^[176] oder Di-alkyloxalimidat^[177] mit Hydrazinen oder Hydrazinderivaten dargestellt.^[178] Die Syntheseroute von *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon, die bis heute die besten Ergebnisse bezogen auf Reinheit und Ausbeute liefert wurde 2001 von REINKE *et al.* entwickelt.^[174] Dazu wurde Di-ethyloxalimidat mit zwei Äquivalenten 1,1-Di-methylhydrazin für 3 h unter Rückflusskühlung zum Sieden gebracht. Trotz der einfachen Syntheseführung ist zu erwähnen, dass auch die Ausgangsverbindung Di-ethyloxalimidat zunächst aus giftigen Komponenten wie Natriumcyanid und Chlorgas dargestellt werden muss.^[177] In der in dieser Arbeit entwickelten Synthese wird auf die Isolierung von Di-ethyloxalimidat verzichtet, sodass *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon ausgehend von Dicyan *in situ* erhalten werden kann.



Schema 3.75: Darstellung von *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon **28.**

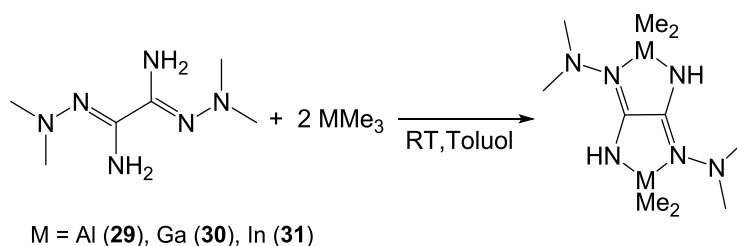
H₄moda wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 62% erhalten. Auf diese Weise konnte die Effizienz der Reaktion im Vergleich zu bisherigen Darstellungen (40% Ausbeute)

deutlich verbessert werden. Zudem wurde die Darstellung von REINKE *et al.* auf einen einstufigen Prozess reduziert.

3.8.2. Komplexierung

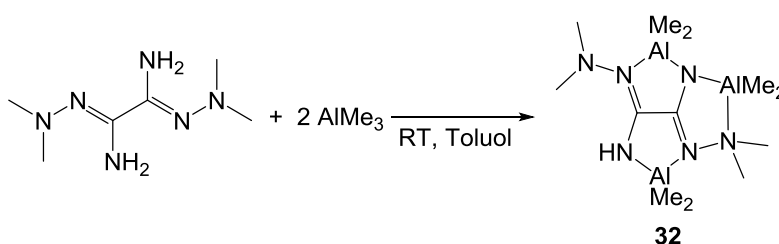
Dinukleare [(MMe₂)₂(H₂moda)]-Komplexe

Die Komplexierungen von H₄moda wurden zunächst unter den gleichen Bedingungen, wie schon bei der Darstellung der zuvor beschriebenen H₂boda-Komplexe durchgeführt. Da H₄moda im Gegensatz zu H₄boda in gängigen organischen Lösungsmitteln deutlich schlechter löslich ist, wurde der Ligand als Suspension in Toluol vorgelegt. Anschließend wird das Metallorganyl in gelöster Form (Toluol) bei RT zugetropft. Nach kurzer Zeit geht der Feststoff nahezu vollständig in Lösung, sodass nach abgeschlossener Reaktion (40 h) eine fast klare, farblose Lösung entstanden war.



Schema 3.76: Darstellung dinuklearer *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon-Gruppe-13-Komplexe: [(Me₂Al)₂(H₂moda)] **29, [(Me₂Ga)₂(H₂moda)] **30** und [(Me₂In)₂(H₂moda)] **31**.**

Die Verbindungen **30** und **31** konnten als weiße Feststoffe isoliert werden. Die geringen Ausbeuten (**30**: 14%; **31**: 27%) sind die zwei verbliebenen reaktiven NH-Funktionalitäten, die für mögliche Nebenreaktionen zur Verfügung stehen. Die vielen Koordinationsmöglichkeiten sind vermutlich auch für das nicht eindeutig definierbare Produktgemisch der Umsetzung von zwei Äquivalenten TMA mit H₄moda verantwortlich. Dennoch konnte durch Umkristallisation ein weißer Feststoff aus dem Produktgemisch isoliert werden (Schema 3.77).



Schema 3.77: Darstellung von [(Me₂Al)₃(Hmoda)] **32.**

Dieser konnte NMR-spektroskopisch als $[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$ (Ausbeute: 7%) identifiziert werden (Abb. 3.63).

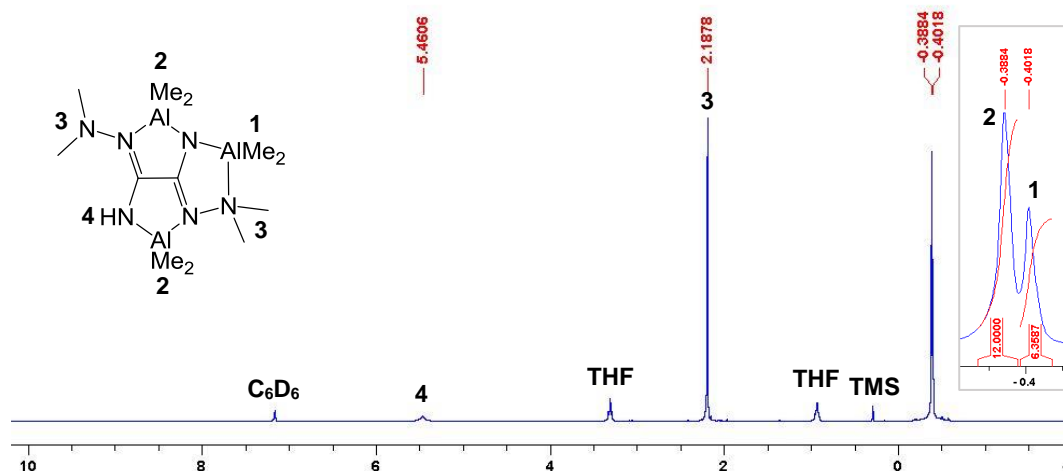


Abb. 3.63: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K).

Die magnetisch nicht äquivalenten AlMe_2 -Gruppen führen zu einer Aufspaltung der Methyl-Signale im Verhältnis 12:6. Auch das Signal der *tert*-Butylgruppe ist stark verbreitert, was darauf hindeutet, dass auch die *tert*-Butylgruppen durch die asymmetrische Struktur von $[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$ beeinflusst werden. Anders verhält es sich mit dem inversionssymmetrischen Indiumkomplex **31**, wie Abbildung 3.64 zeigt.

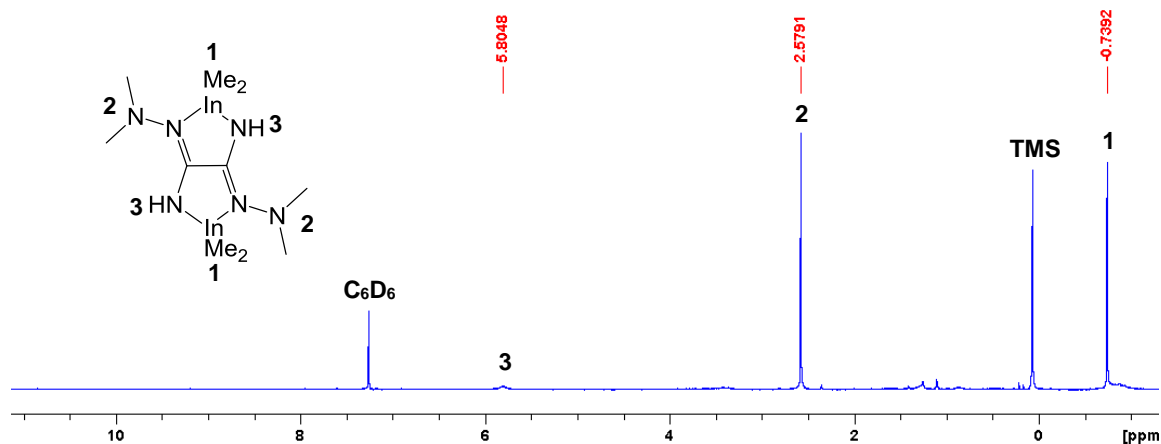


Abb. 3.64: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{moda})]$ **31** (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K).

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für alle Alkylgruppen die erwarteten Singulett-Signale. Aufgrund eines angenäherten, aber nicht kristallographisch bedingten Inversionszentrums auf der C2-C5-Bindung (Abb. 3.65) sind die Protonen der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum chemisch und magnetisch äquivalent.

31 kristallisierte durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0 °C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.65).

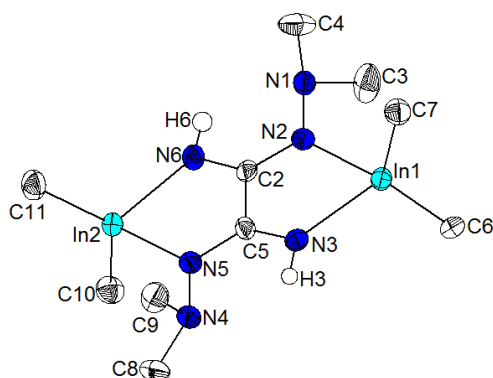


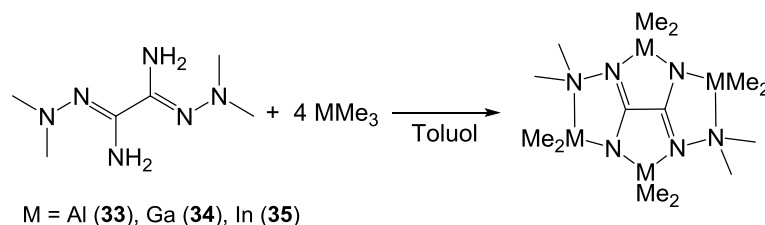
Abb. 3.65: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{moda})]$ **31**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.438(6), N2-C2 1.322(6), C2-C5 1.497(7), C5-N3 1.317(6), N3-In1 2.169(4), In1-N2 2.239(4), In1-C6 2.162(6), In1-C7 2.159(6), N4-N5 1.432(6), N5-C5 1.327(6), C2-N6 1.325(6), N6-In2 2.168(4), In2-N5 2.240(4), In2-C10 2.146(6), In2-C11 2.162(6), N2-C2-C5 114.2(4), C2-C5-N3 118.4(4), C5-N3-In1 116.4(3), N3-In1-N2 74.5(2), In1-N2-C2 116.3(3), In1-N2-N1 129.5(3), C6-In1-C7 129.1(2), N5-C5-C2 114.9(4), C5-C2-N6 117.6(4), C2-N6-In2 116.9(3), N6-In2-N5 74.6(2), In2-N5-C5 115.9(3), In2-N5-N4 129.8(3), C10-In2-C11 130.5(2).

Wie schon bei der Umsetzung von H_4boda ziehen die Organometallkationen die internen sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome N2 bzw. N5 den externen sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen N1 bzw. N4 vor. Hierfür ist neben der erhöhten Nukleophilie des Amidinstickstoffatoms der sterische Anspruch der Methylgruppen am externen Stickstoffatom ausschlaggebend. Die Molekülstruktur von **31** weist eine verzerrt-tetraedrische Koordination an den In^{3+} -Kationen auf. Je zwei Koordinationsstellen sind von einem terminalen und einem internen Stickstoffatom des zweifach-deprotonierten Liganden besetzt. Die Koordinationssphäre der Kationen wird durch die zwei verbliebenen Methylsubstituenten vervollständigt. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen (**In1-C6/C7**: 2.158(6)/2.160(6) Å; **In2-C10/C11**: 2.159(6)/2.144(6) Å) liegen im Bereich entsprechender Bindungen strukturell verwandter Indiumkomplexe.^[47,179] Die Bindungslängen und -winkel der beiden Metallazyklen InN_2C_2 sind nahezu identisch. Wie schon bei dem Indium-boda-Komplex **26-(dmap)**₂ sind die N-Donoratome des jeweiligen Metallazyklus nicht äquivalent, was an den unterschiedlichen Bindungslängen zu den Metallkationen erkennbar ist (**In1-N2/In1-N3**: 2.239(4)/2.175(4) Å; **In2-N6/In2-N5**: 2.176(4)/2.239(4) Å). Die deutlich kürzeren Bindungslängen In1-N3 und In2-N6 werden durch die unsubstituierten Stickstoffatome N3 und N6 verursacht, die durch den geringen sterischen Anspruch keine Abstoßung durch die Methylsubstituenten am Metallkation erfahren.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die relativ hohe Acidität der Aminprotonen der Oxal-di-amidrazone zu einer hohen Reaktivität gegenüber den basischen Methylgruppen der Metallorganyle führt. Dabei konnte bereits festgestellt werden, dass eine weitere Deprotonierungen der dinuklearen Oxal-di-amidrazon-Komplexe möglich ist ($[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$ **32**). Aufgrund dieser Beobachtungen wird im folgenden Abschnitt beschrieben, wie der Ligand *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon unter vollständiger Deprotonierung vier Me_2M -Einheiten aufnimmt.

Tetranukleare $[(\text{MMe}_2)_4][\text{moda}]\text{-Komplexe}$

Durch die vierfache Koordination von $[\text{Me}_2\text{M}]^+$ an $[\text{moda}]^{4-}$ entstehen Komplexe, die über keine weitere NH-Funktionalität verfügen und somit deutlich inerte sind als die entsprechenden zweifach-koordinierten Komplexe. Obwohl die Basizität der Amine nach einfacher Deprotonierung sinkt, musste keine zusätzliche Aktivierung der sekundären Amine erfolgen. So wurden die Reaktionsbedingungen im Vergleich zu der Darstellung dinuklearer Oxal-di-amidrazon-Komplexe nicht verändert. Die Umsetzung mit vier Äquivalenten des jeweiligen Metallorganyls MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) führt zu den erwarteten tetranuklearen Strukturmotiven (Schema 3.78).



Schema 3.78: Darstellung tetranuklearer *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon-Gruppe-13-Komplexe: $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ **33, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$ **34**, $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$ **35**.**

Im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungen von Oxal-di-amidrazon-Komplexen, konnten für die Verbindungen **33**, **34** und **35** sehr gute Ausbeuten erzielt werden (**33**: 72%; **34**: 78%; **35**: 75%).

Für **34** und **35** konnte die Bildung der in Schema 3.78 dargestellten Koordinationsmotive anhand kristallographischer Daten bestätigt werden (Abb. 3.66). Durch langsames Abkühlen von gesättigten CH_3CN -Lösungen von 40 °C auf 0 °C konnten von beiden Kristallverbindungen erhalten werden. Der Galliumkomplex **34** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Der

Indiumkomplex **35** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem CH_3CN -Molekül pro Formeleinheit.

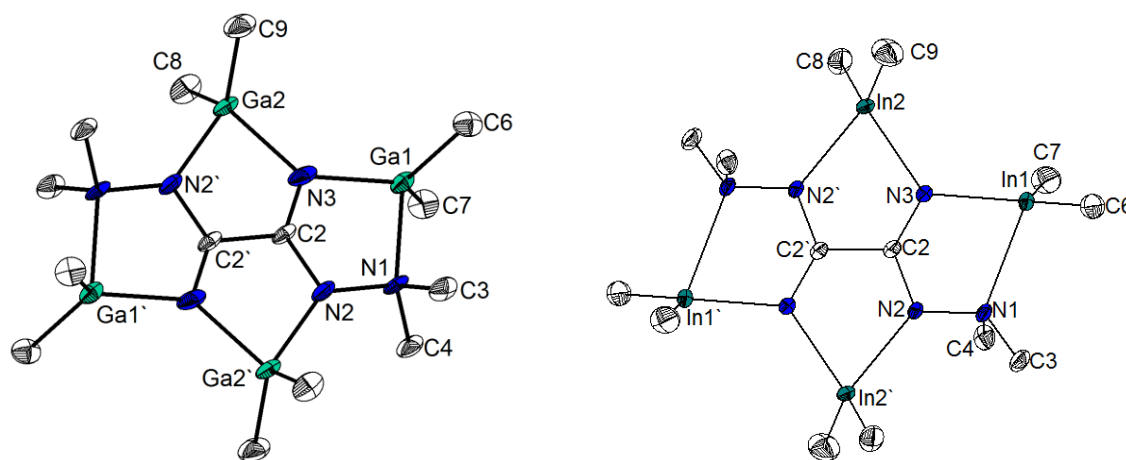


Abb. 3.66: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$ **34** (links). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.450(1), N2-C2 1.337(1), C2-N3 1.319(2), N3-Ga1 1.947(1), Ga1-N1 2.157(9), C2-C2' 1.510(2), N3-Ga2 1.953(9), Ga2-N2' 2.031(1), N1-N2-C2 112.2(9), N2-C2-N3 129.1(1), C2-N3-Ga1 109.2(7), N3-Ga1-N1 83.4(4), Ga1-N1-N2 106.1(6), C6-Ga1-C7 120.3(5), N2-C2-C2' 111.1(1), C2'-C2-N3 119.8(1), C2-N3-Ga2 112.1(8), N3-Ga2-N2' 83.1(4), Ga2-N2'-C2' 113.8(7), C8-Ga2-C9 120.6(5). Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$ **35** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.448(2), N2-C2 1.352(2), C2-N3 1.295(3), N3-In1 2.130(2), In1-N1 2.417(2), C2-C2' 1.549(4), N3-In2 2.145(2), In2-N2' 2.220(2), N1-N2-C2 114.4(2), N2-C2-N3 128.1(2), C2-N3-In1 115.6(1), N3-In1-N1 74.6(6), In1-N1-N2 107.3(1), C6-In1-C7 130.7(1), N2-C2-C2' 111.2(2), C2'-C2-N3 120.8(2), C2-N3-In2 115.2(1), N3-In2-N2' 76.5(6), In2-N2'-C2' 116.0(1), C8-In2-C9 125.4(1).

Alle vier Metallkationen der beiden Kristallstrukturen sind verzerrt-tetraedrisch umgeben. Wie schon bei dem Komplex $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{boda})]$ besteht das Grundgerüst der Komplexe aus je zwei äquivalenten fünf-gliedrigen Ringen der Form MN_2C_2 und zwei äquivalenten fünf-gliedrigen Ringen der Form MN_3C . Weder in **34** noch in **35** zeigen die Heterozyklen deutliche Abweichungen von der planaren Ringebeine (Abb. 367). Die Planarität des Grundgerüsts von **35** erlaubt es den Methylgruppen am Metall, sich unter Aufweitung der Bindungswinkel $\text{CH}_3\text{-In-CH}_3$ (**C6-In1-C7**: 130.7(1)°, **C8-In2-C9**: 125.4(1)°) aus dem Weg zu gehen.

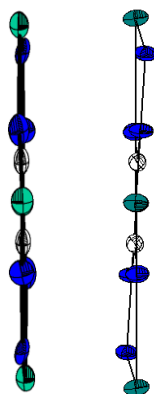


Abb. 3.67: Seitenansicht von $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$ **34** (links) und $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$ **35** (rechts).

Diese Beobachtung widerspricht dem Trend, dass kleine Bisswinkel zu einer verstärkten Faltung des Ringsystems führen, da der Bisswinkel N1-Ga1-N3 mit $83.4(4)^\circ$ im Vergleich zum planaren Heterozyclus InN_3C (N1-In1-N3: $74.6(6)^\circ$) deutlich größer ausfällt. Mit dem größeren Bisswinkel geht eine verkürzte Metall-Kohlenstoff-Bindung (**Ga1-C6/C7**: 1.947(1)/ 1.982(1) Å; **In1-C6/C7**: 2.159(2)/2.153(3) Å) einher. Dennoch liegen sowohl die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen als auch die Metall-Stickstoff-Bindungslängen von **34** (**Ga1-N1/N3**: 2.157(9)/1.947(10) Å; **Ga2-N3/N2'**: 2.031(10)/1.953(9) Å; **Ga2-C8/C9**: 1.992(1)/1.988(1) Å) liegen im Bereich bekannter (N-N)GaMe₂-Struktur motive.^[27,180,181]

Im Gegensatz zu dem bereits beschriebenen vierfach metallierten Aluminium-Komplex **27** bevorzugen **34** und **35** die thermodynamisch stabilere *s-trans*-Konformation. Das führt dazu, dass jeweils auf der zentralen C2-C2'-Bindung ein Inversionszentrum liegt. Im Vergleich zu den dinuklearen Oxal-di-amidrazon-Komplexen führt die Einführung zweier zusätzlicher Metallkationen zu einem weiteren Signal im ¹H-NMR-Spektrum, da die Protonen der Methylsubstituenten an den Metallkationen der Metallazyklen MN₂C₂ und MN₃C₁ nicht magnetisch äquivalent sind. Beispielhaft ist in Abbildung 3.68 das ¹H-NMR-Spektrum von **34** dargestellt.

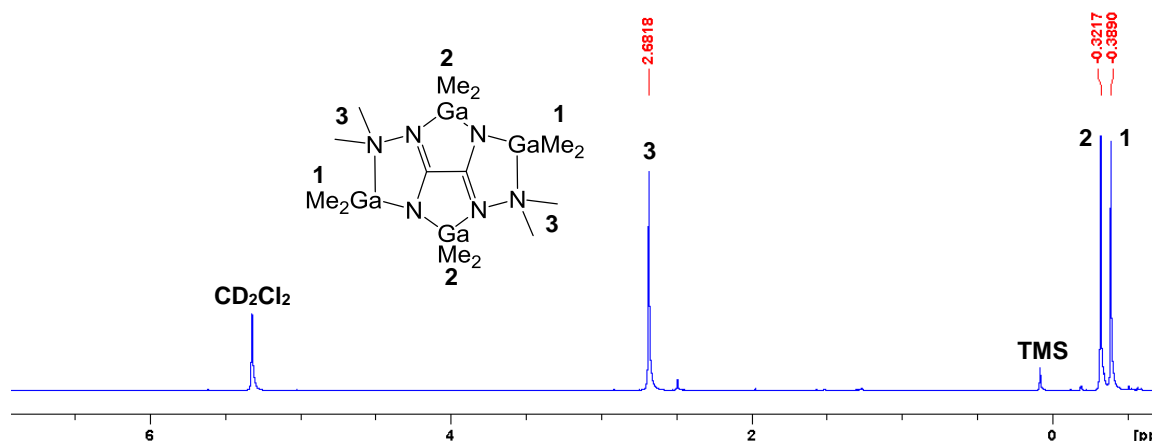


Abb. 3.68: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$ (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz, 300 K).

Um den entsprechenden Aluminiumkomplex **33** auszukristallisieren, wurden zu einer Toluollösung zwei Äquivalente dmap gegeben und für 15 Minuten im Ultraschallbad bei 40 °C umgesetzt. Das anschließende langsame Abkühlen auf 0 °C führte zur Kristallisation eines Aluminiumkomplexes in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 3.69).

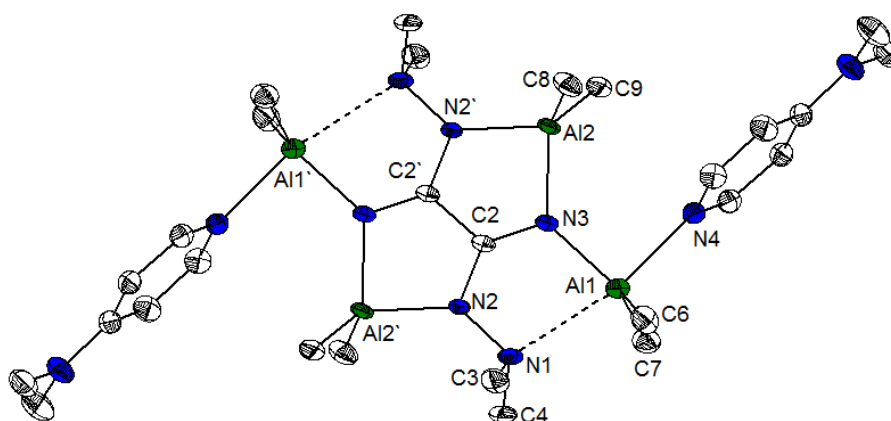


Abb. 3.69: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})(\text{dmap})_2]$ **33**-(**dmap**)₂. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-N2 1.443(3), N2-C2 1.334(2), C2-N3 1.309(3), N3-Al1 1.900(2), Al1-N1 2.490(2), C2-C2' 1.514(3), N3-Al2 1.904(9), Al2-N2' 1.946(2), N1-N2-C2 112.5(2), N2-C2-N3 129.0(2), C2-N3-Al1 119.1(1), N3-Al1-N1 75.5(1), Al1-N1-N2 102.7(1), C6-Al1-C7 120.0(9), N2-C2-C2' 110.5(2), C2'-C2-N3 120.4(2), C2-N3-Al2 109.3(1), N3-Al2-N2' 86.9(1), Al2-N2'-C2' 112.6(1), C8-Al2-C9 115.9(1).

Analog zu den tetranuklearen Komplexen der höheren Homologen besitzt die Aluminiumverbindung zwei Metallazyklen der Form MN_2C_2 und zwei Metallazyklen der Form MN_3C . Auch **33**-(**dmap**)₂ besitzt einen Inversionspunkt auf der zentralen C2-C2'-Achse. Die zwei, durch die Adduktbildung zu DMAP, fünffach koordinierten Metallkationen bilden eine trigonale Bipyramide. Der zusätzliche Ligand an den Metallkationen führt dazu dass der Abstand zwischen Al1 und N1 einen sehr hohen Wert annimmt, weshalb eine Wechselwirkung der beiden Atome kristallographisch nicht mehr erkannt wird (Abb. 3.69: gestrichelte Linien).

Während also die Metall-Kohlenstoffbindungsängen (**A11-C6**: 1.983(2) Å, **A11-C7**: 1.980(2) Å) und die Metall-Stickstoffbindung (**A11-N3**: 1.900(2)) im Bereich bekannter [Al(N-N)Me₂]-Struktur motive liegen (Abb. 3.70), weicht die Bindungslänge von A11-N1 (2.490(2) Å) deutlich von den Literaturwerten ab.^[180, 181] Die Bindungswinkel (**C6-A11-C7**: 120.0(1)°, **N3-A11-N4**: 92.0(1)°) weichen nur geringfügig von den Idealwinkeln 120° und 90° einer trigonalen Bipyramide ab.

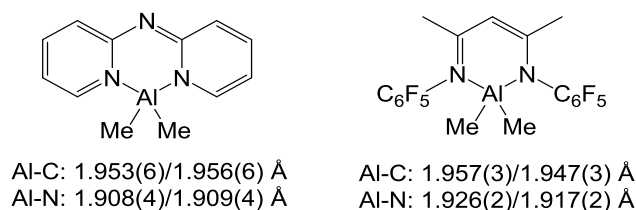


Abb. 3.70: Beispiele typischer Dimethylaluminiumkomplexe.^[180, 181]

Wie schon für die dbmf-Komplexe beschrieben (Kapitel 3.4), sollten kleine Bisswinkel mit einem vergrößerten *out-of-plane*-Abstand korrelieren. Zudem wird erwartet, dass die Metallkationen **33-(dmap)**₂ durch den zusätzlichen dmap-Substituenten zudem verstärkt aus der Ringebene gedrückt werden. Die in Tabelle 3.18 dargestellten Werte bestätigen, dass der dmap-Ligand deutliche Auswirkung auf die Faltung des Heterozyklus Al₁₁N₃C hat. Der oben beschriebene Gruppentrend der Triele trifft jedoch nur bedingt auf die angegebenen Winkel zu.

Tab. 3.18: Abhängigkeit der Winkel in den Komplexen 33-(dmap)₂, 34 und 35.

| | N1-M1-N3 [°] | ∠(N ₃ C/MN ₂) [°] | N3-M2-N2' [°] | ∠(N ₂ C ₂ /MN ₂) [°] |
|--|-----------------|---|------------------|---|
| [(Me ₂ Al) ₄ (moda)(dmap) ₂] 33-(dmap)₂ | 75.5(6) | 9.5(1) | 86.9(7) | 4.3(1) |
| [(Me ₂ Ga) ₄ (moda)] 34 | 83.4(4) | 0.4(5) | 83.1(4) | 3.2(3) |
| [(Me ₂ In) ₄ (moda)] 35 | 74.6(6) | 3.3(1) | 76.5(6) | 5.1(9) |

In Abbildung 3.71 ist das ¹H-NMR-Spektrum mit dem erwarteten Signalset des Aluminiumkomplexs **33** dargestellt. Im Vergleich zu den Komplexen der höheren Homologen erfahren die Signale einen geringen Tieffeld-Shift.

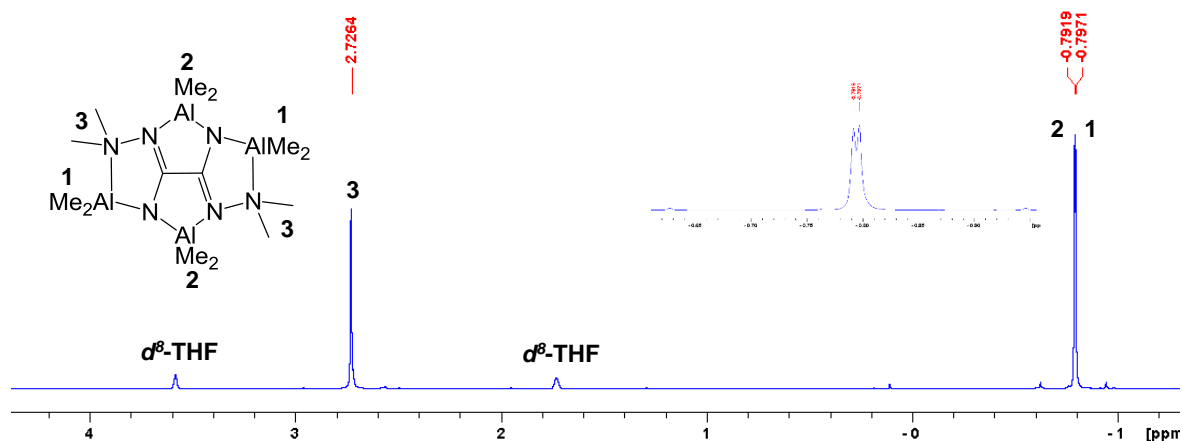


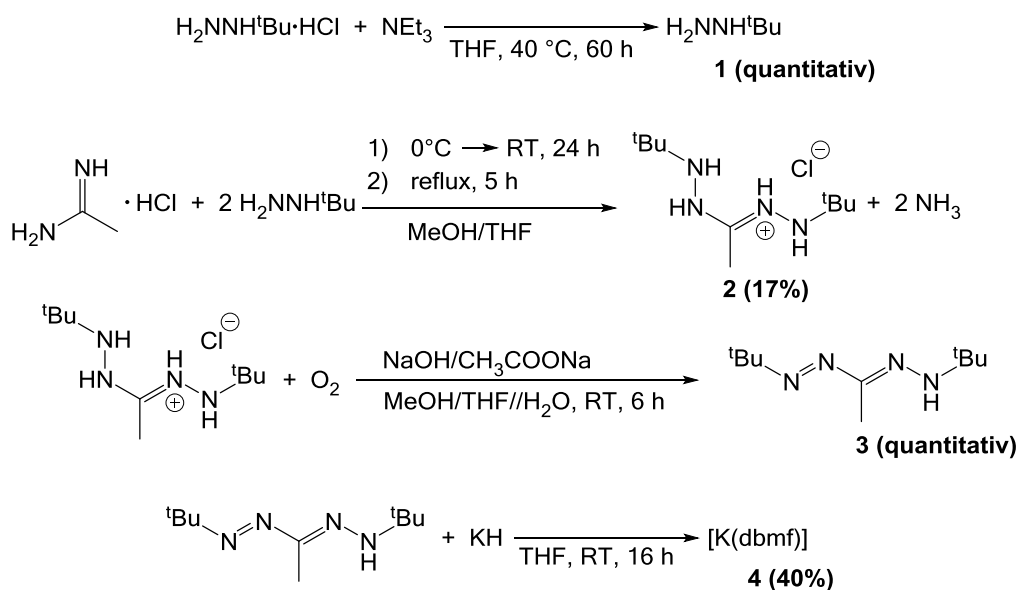
Abb. 3.71: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ ($d^8\text{-THF}$, 300.1 MHz, 300 K).

Somit konnte in den Kapiteln 3.7 und 3.8 bewiesen werden, dass Oxal-di-amidrazone ideale Ligandentemplate zur Aufnahme von bis zu vier Al, Ga, In-Kationen, anstelle von 4 aciden Protonen, darstellen.

4. Zusammenfassung

4.1. Allgemeine Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit befasst sich mit der Entwicklung neuer Hydrazin-basierter Chelatligandsysteme. Als Hydrazinbausteine wurden die bekannten CVD-Stickstoffquellen 1,1-Dimethylhydrazin und *tert*-Butylhydrazin mit Carbonsäure-, Kohlensäure- und Oxalsäure-Synthonen zu den Ligandklassen der Formazanide und der Oxal-di-amidrazone umgesetzt. Das Potential dieser neuen Liganden wurde mit Schwerpunkt auf den Elementen der Gruppe 13 Bor, Aluminium, Gallium und Indium untersucht; aber auch Koordinationsverbindungen anderer Elemente wie Ti, Zr, Cu, Zn und Sn wurden exemplarisch untersucht. Besonders das zuvor in der eigenen Diplomarbeit entwickelte 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan (Hdbmf) eignet sich aufgrund seiner physikalischen und strukturellen Eigenschaften als Ligand für potentielle MOCVD-Präkursoren. Primäres Ziel der Arbeit war deshalb die Optimierung der Hdbmf-Synthese (Schema 4.1).



Schema 4.1: Optimierte Syntheseroute von Hdbmf 3 und anschließende Überführung in das lagerbare Salz [K(dbmf)] 4.

Es gelang, das Hydrazidin-Hydrochlorid **2** in einer Ausbeute von 17% zu isolieren und strukturell zu charakterisieren (Abb. 4.1). Dieser Schritt stellt den Engpass der Synthese dar. Das Formazan kann aus dieser Zwischenstufe über Luftoxidation quantitativ gewonnen werden,

doch die anschließende Isolierung scheint zur Disproportionierung zu führen. Daher wurde das Kaliumsalz als lagerbare Form in 40%er Ausbeute gewonnen (Abb. 4.1).

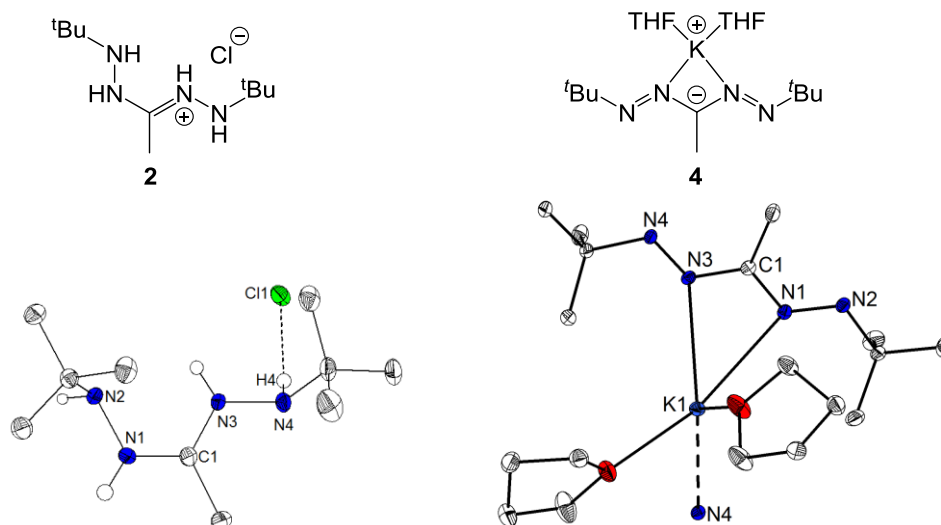


Abb. 4.1: Valenzstrichformeln und Molekülstrukturen im Kristall von 1,5-Di-tert-butyl-3-methylhydrazidin **2 und [K(dbmf)(THF)₂] **4**.**

Ausgehend von einer THF-Lösung von Hdbmf oder von [K(dbmf)] gelang es, folgende Komplexverbindungen zu synthetisieren: [Ca(dbmf)₂], [F₂B(dbmf)], [Me₂Al(dbmf)], [Cl₂Al(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)], [Cl₂Ga(dbmf)], [H₂Ga(dbmf)], [Me₂In(dbmf)], [Cl₂In(dbmf)], [ClSn(dbmf)], [Sn(dbmf)]₂, [Cl₂Ti(dbmf)], [Cu(dbmf)], [Zn(dbmf)₂], [La(dbmf)₃]. Elementaranalystisch rein wurden [F₂B(dbmf)], [Me₂Al(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)], [Cl₂Ga(dbmf)], [Me₂In(dbmf)], [Cl₂In(dbmf)], [ClSn(dbmf)] und [Zn(dbmf)₂] isoliert. Durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert wurden [Cl₂In(dbmf)] **5**, [ClSn(dbmf)] **6** und [Zn(dbmf)₂] **7** (Abb. 4.2).

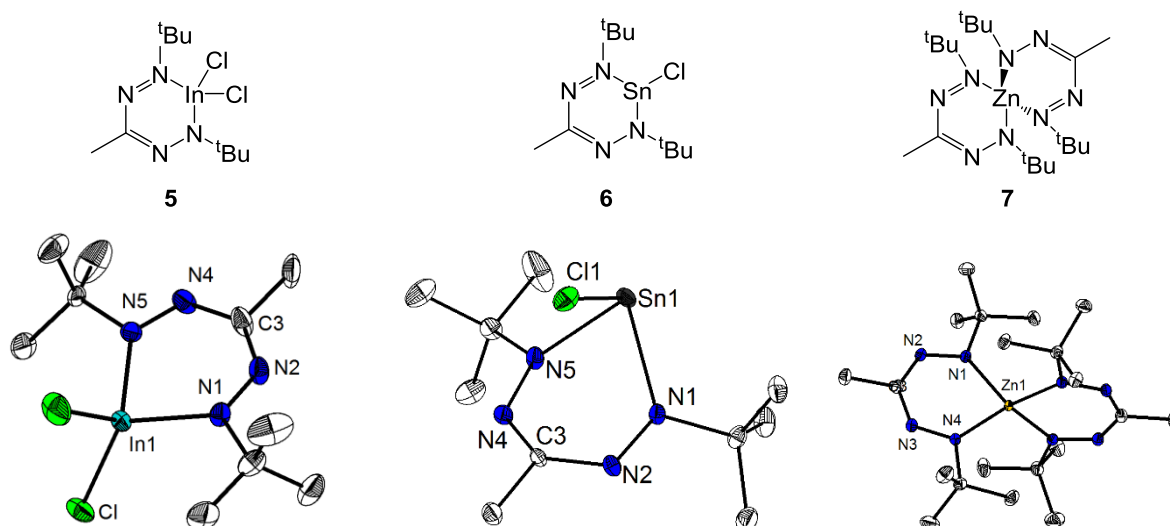


Abb. 4.2: Valenzstrichformeln und Molekülstrukturen im Kristall von $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ **5, $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ **6** und $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ **7**.**

Die elektrochemischen Untersuchungen (CV) von $[\text{F}_2\text{B}(\text{dbmf})]$, $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$, $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ und $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$ erbrachten aufgrund irreversibler Folgereaktionen der Zwischenstufen keine interpretierbaren Ergebnisse.

Da die Synthese von Hdbmf nicht die erstrebenswerten Ausbeuten lieferte und der Ligand insbesondere in protonierter Form keine ausreichende thermische Stabilität unter Argon aufweist, wurden weitere stickstoffreiche Ligandsysteme **8** – **12** basierend auf *tert*-Butylhydrazin synthetisiert (Abb. 4.3).

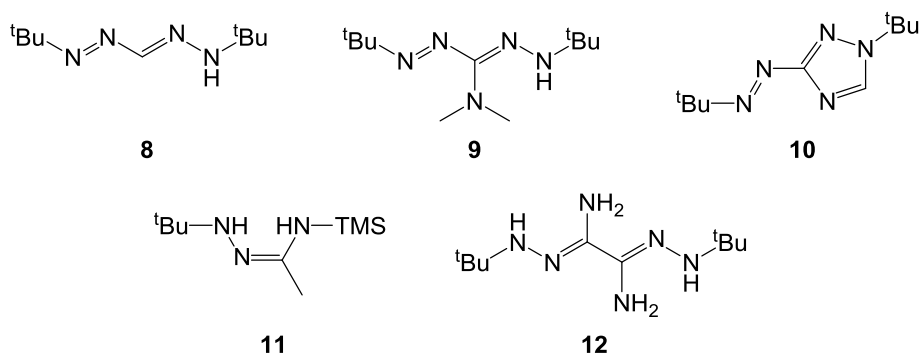


Abb. 4.3: Weitere *tert*-Butylhydrazin-basierte Liganden.

Die beiden Formazane **8**, **9** und das Triazol-derivat **10** konnten wie schon Hdbmf nur in geringer Ausbeute und Reinheit nachgewiesen werden. Das Amidrazon-derivat **11** und das *N*-*tert*-butylfunktionalisierte Oxal-di-amidrazon **12** konnten hingegen in mäßigen bis guten Ausbeuten von 31% bzw. 80% und in hoher Reinheit dargestellt werden. Für **8**, **10** und **12** gelang zudem eine strukturelle Charakterisierung (Abb. 4.4).

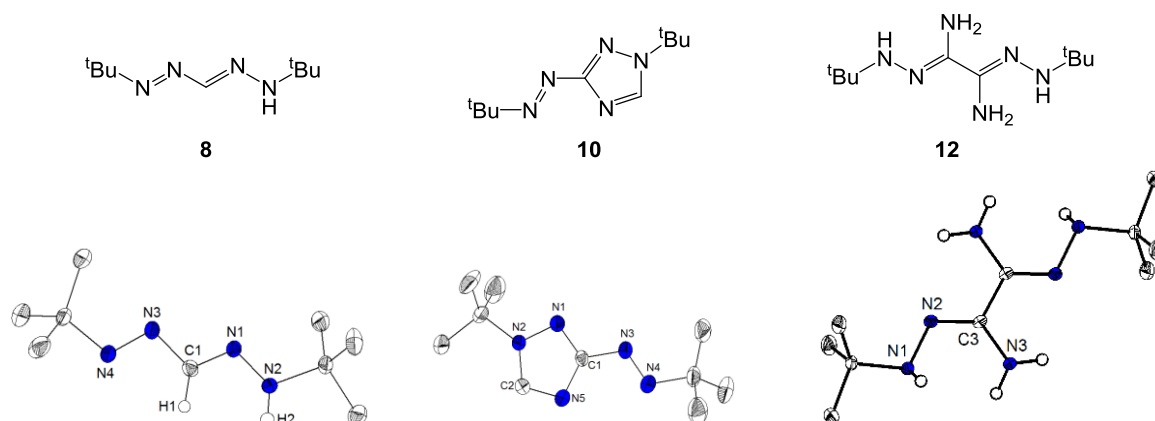


Abb. 4.4: Kristallstrukturen von 1,5-Di-*tert*-butylformazan **8**, 2-*tert*-Butyl-5-*tert*-butylhydrazinotriazol **10** und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon **12**.

Durch Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon (**Hbtaa**) **11** konnten die Komplexverbindungen $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Hbtaa})]$ **13** und $[\text{Sn}(\text{btaa})]$ in reiner Form dargestellt werden. Der Galliumkomplex konnte zudem strukturell charakterisiert werden (Abb. 4.5).

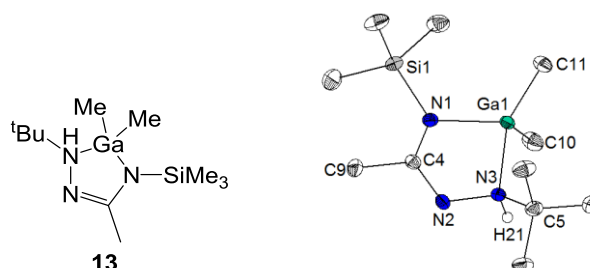


Abb. 4.5: Valenzstrichformel und Molekülstruktur im Kristall von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{Hbtaa})]$ **13**.

Durch Umsetzung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon **12** mit Metallorganylanen der Gruppe 13 konnten folgende di- und tetranukleare polycyclische Komplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 4.6).

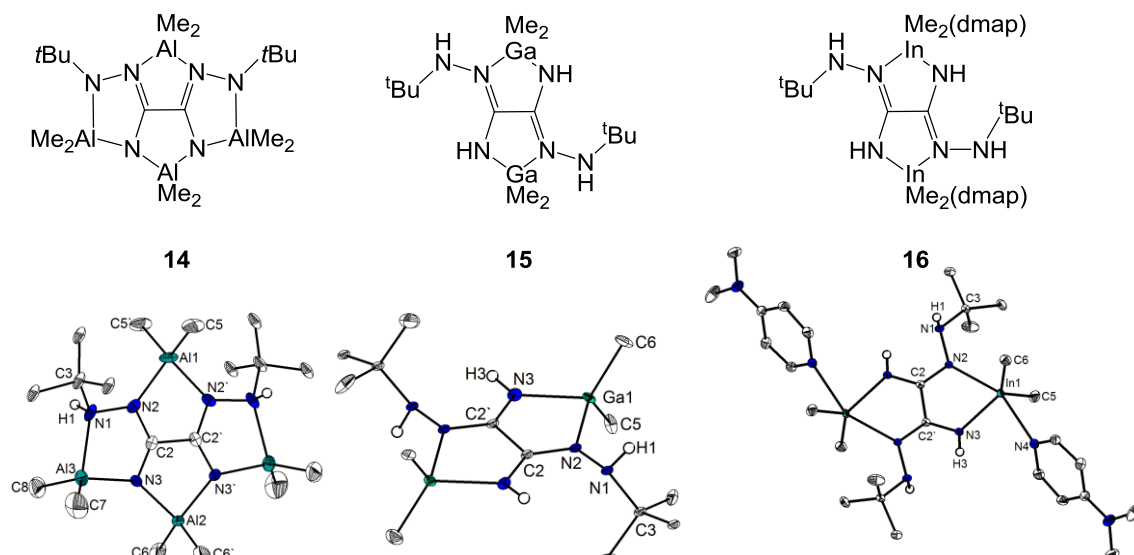


Abb. 4.6: Valenzstrichformeln und Molekülstrukturen im Kristall von $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{boda})]$ 14, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ 15 und $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})(\text{dmap})_2]$ 16.

Auch literaturbekannte Verbindungen wurden als Liganden für neue Komplexverbindungen eingesetzt:

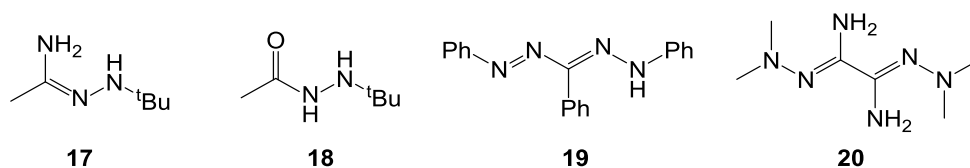


Abb. 4.7: Literaturbekannte Hydrazinderivate als potentielle Komplexligenanden.

Durch Umsetzung des bereits hinlänglich untersuchten *tert*-Butylacetylhydrazids **18** mit TMA konnte ein Aluminium-Hydrazid-Komplex **21** mit Koordinationszahl 5 am Aluminium synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

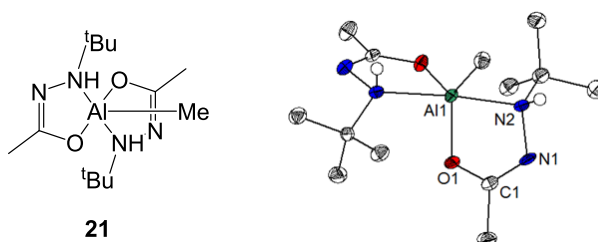
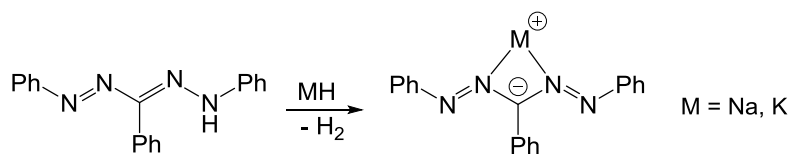


Abb. 4.8: Valenzstrichformel und Molekülstruktur im Kristall von $[\text{MeAl}(\text{Habh})_2]$ 21.

Komplexierungsreaktionen mit Triphenylformazan (Htpf) **19** und Elementen der Gruppe 13 sind bereits in Vorarbeiten der eigenen Gruppe und anderer diskutiert worden. Aus diesem Grund konzentriert sich die in dieser Arbeit untersuchte Koordinationschemie auf die

Darstellung von Komplexen mit Metallen der Gruppe 4 durch Salzmetathese. Dazu mussten zunächst die Alkalimetall-Formazanid-Salze von Htpf dargestellt werden.



Schema 4.2: Darstellung der Alkali-Triphenylformazanid-Salze.

Das Natrium- und das Kaliumsalz von Triphenylformazan wurden in Ausbeuten von 73% bzw. 71% dargestellt. Durch anschließende Salzmetathesereaktionen konnten die Komplexverbindungen $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{tpf})]$ und $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ sowie das Zirkoniumsalz $[\text{tpt}][(\text{thf})\text{ZrCl}_5]$ synthetisiert werden. Für $[\text{tpt}][(\text{thf})\text{ZrCl}_5]$ und $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ konnten Kristallstrukturen erhalten werden (Abb. 4.9).

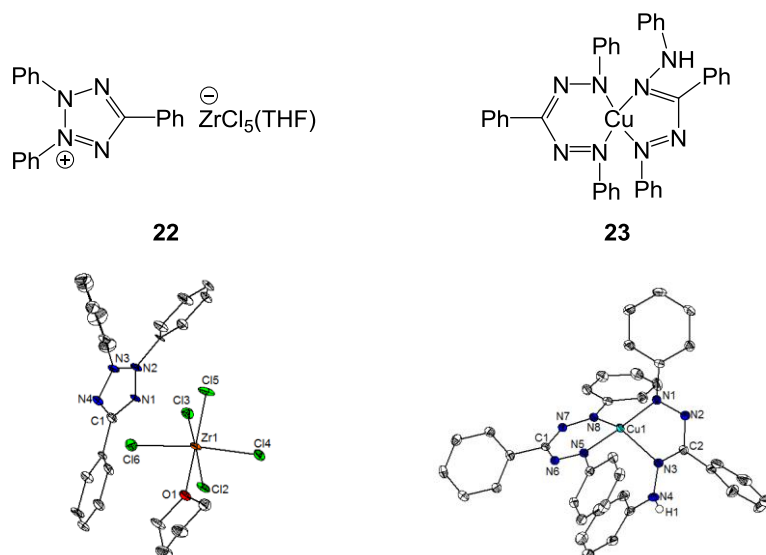


Abb. 4.9: Valenzstrichformeln und Molekülstrukturen im Kristall von $[\text{tpt}]^+ [\text{ZrCl}_5(\text{THF})]^-$ 22 und $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ 23.

Das literaturbekannte N,N'-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazon wurde im Arbeitskreis reproduziert und erstmalig als Komplexligand eingesetzt. Folgende di- und tetranukleare polycyclische Verbindungen konnten durch Umsetzung mit den entsprechenden Metallorganylen dargestellt werden: $[(\text{H}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})(\text{H}_3\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$, $[(\text{MeZn})_2(\text{H}_2\text{moda})]$. Dabei verlief besonders die Synthese der tetranuklearen Gruppe-13-Komplexe nahezu quantitativ. Kristallstrukturen konnten von folgenden Gruppe-13-Komplexverbindungen erhalten werden.

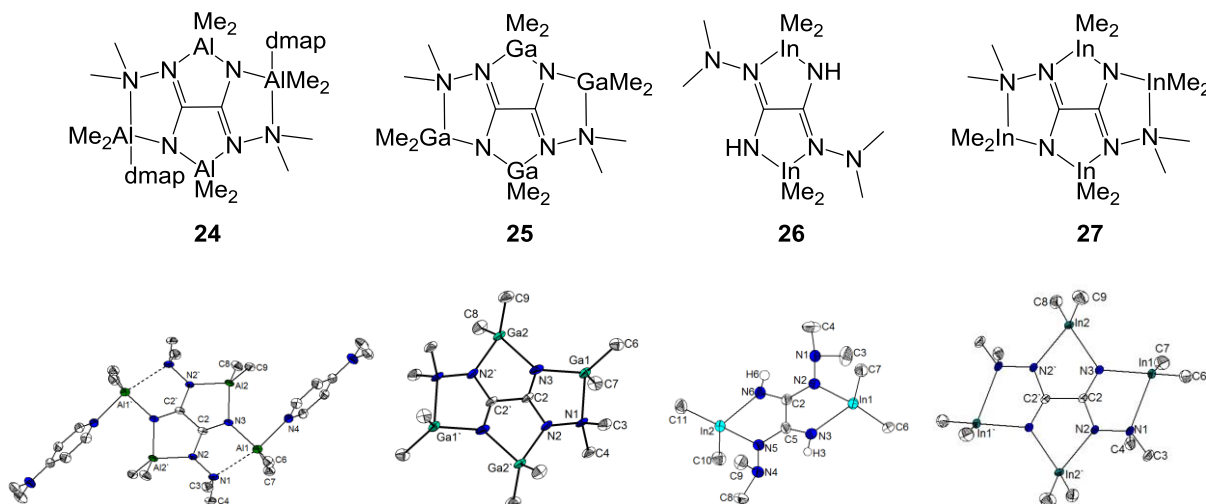


Abb. 4.10: Valenzstrichformeln und Molekülstrukturen im Kristall von $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})(\text{DMap})_2]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{moda})]$ und $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$.

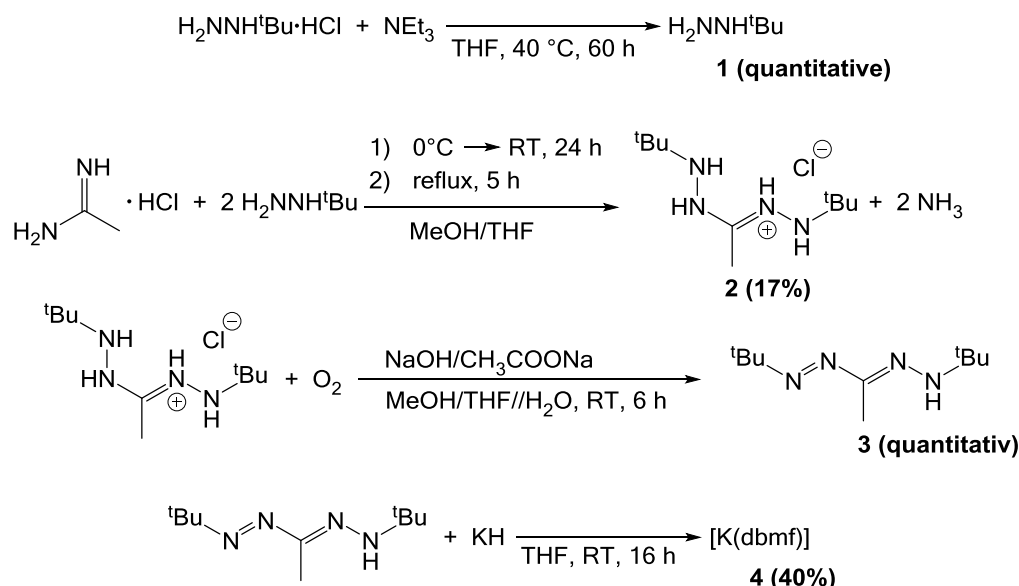
Fazit

N,N'-Alkylformazane waren bislang nicht in der Literatur bekannt. Durch die Forschung zu Hdbmf konnten neue Erkenntnisse über den Mechanismus und die Schwierigkeiten der Synthese von *N,N'*-alkylsubstituierten Formazanen gewonnen werden. Zwar erfüllen die physikalischen und strukturellen Eigenschaften von Hdbmf die an CVD-Präkursoren gestellten Anforderungen, die geringe Ausbeute und Reinheit sowie die geringe Stabilität des Liganden erschweren jedoch die Handhabung. Mit der Darstellung des Kaliumsalzes des Formazans konnte Hdbmf unter Inertgasatmosphäre in eine lagerbare Form ($[\text{K}(\text{dbmf})]$) gebracht werden. Salzmetathesen dieses Präkursors mit den Gruppe-4-Metallhalogeniden lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Dagegen konnten durch Umsetzungen von Gruppe-13-, sowie Zinn- und Zinkhalogeniden mit $[\text{K}(\text{dbmf})]$ zahlreiche neue Komplexverbindungen synthetisiert werden, die sowohl in photochemischen als auch elektrochemischen Anwendungsgebieten eingesetzt werden könnten. Da die Anwendung dieser Formazanidoverbindungen als stickstoffreiche CVD-Präkursoren mangels ausbeutestarken Zugangswegen limitiert schien, wurde mit den Oxal-di-amidrazonen **12** und **20** stickstoffreiche Ligandtemplate erschlossen. Diese Ligandklasse erwies sich als ideales Ligandsystem für die Aufnahme von bis zu vier Gruppe-13-Metallorganyl-Einheiten. Die bei Hdbmf beobachtete Flüchtigkeit kann von den Oxal-di-amidrazonen nicht erreicht werden. Dafür sind die protonierten Liganden luftstabil und in guten Ausbeuten (H_4boda : 80%; H_4moda : 67%) zugänglich. Zudem ist der prozentuale

Stickstoffanteil der Verbindungen (H₄boda: 37% H₄moda: 49%) höher als bei Hdbmf (28%). Auf diese Weise konnten sehr stickstoffreiche Gruppe-13-15-Komplexe synthetisiert werden, die potentielle Präkursoren zur Darstellung von 13-15-Halbleiterschichten über Spincoating- und Annealing-Prozesse darstellen.

4.2. General Summary

This Thesis deals with the development of new hydrazine-based chelating ligands. The well-known CVD nitrogen sources 1,1-di-methyl hydrazine and *tert*-butyl hydrazine served as hydrazine components for the reaction with carboxylic acid-, carbonic acid- and oxalic acid-synthons to generate formazanes and oxal-di-amidrazones. The potential of the obtained ligands was primarily evaluated for the group 13 elements boron, aluminium, gallium and indium. Furthermore coordination compounds of the elements Ti, Zr, Cu, Zn and Sn were investigated exemplarily. Especially 1,5-di-*tert*-butyl-3-methylformazane (Hdbmf), which was previously developed in the own diploma thesis previously, is suitable as a ligand of potential MOCVD precursors, because of its high volatility and its interesting structural properties. Therefore the primary aim of this Thesis was the optimization of the Hdbmf synthesis (Scheme 4.1).



Scheme 4.1: Optimized synthesis route of Hdbmf 3 and subsequent conversion to the easily storable salt [K(dbmf)] 4.

The hydrazidine hydrochlorid **2** was obtained in 17% yield and structurally characterized (Figure 4.1). This step represents the bottleneck of the synthesis. The formazane was gained from this intermediate by oxidation under air in quantitative yield. However, the following isolation seems to lead to disproportionation. Therefore the appropriate potassium salt was gained in a storable state in 40% yield (Figure 4.1).

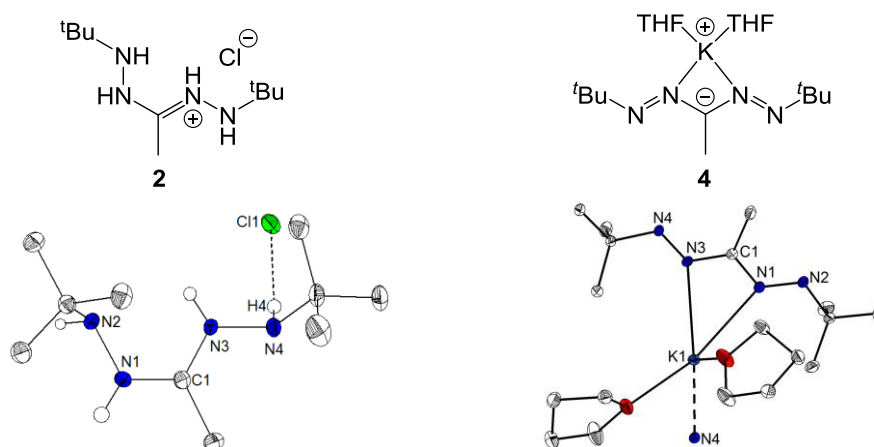


Figure 4.1: Valence bond and molecular structures of 1,5-di-tert-butyl-3-methylhydrazidine 2 and [K(dbmf)(THF)₂] 4.

By the use of a THF-solution of Hdbmf or of [K(dbmf)] it was possible to synthesize the following coordination compounds: [Ca(dbmf)₂], [F₂B(dbmf)], [Me₂Al(dbmf)], [Cl₂Al(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)], [Cl₂Ga(dbmf)], [H₂Ga(dbmf)], [Me₂In(dbmf)], [Cl₂In(dbmf)], [ClSn(dbmf)], [Sn(dbmf)₂], [Cl₂Ti(dbmf)], [Cu(dbmf)], [Zn(dbmf)₂] and [La(dbmf)₃]. Thereof [F₂B(dbmf)], [Me₂Al(dbmf)], [Me₂Ga(dbmf)], [Cl₂Ga(dbmf)], [Me₂In(dbmf)], [Cl₂In(dbmf)], [ClSn(dbmf)] and [Zn(dbmf)₂] were obtained in high purity. In addition, the molecular structures of [Cl₂In(dbmf)] 5, [ClSn(dbmf)] 6 und [Zn(dbmf)₂] 7 were analyzed by x-ray diffraction (Figure 4.2).

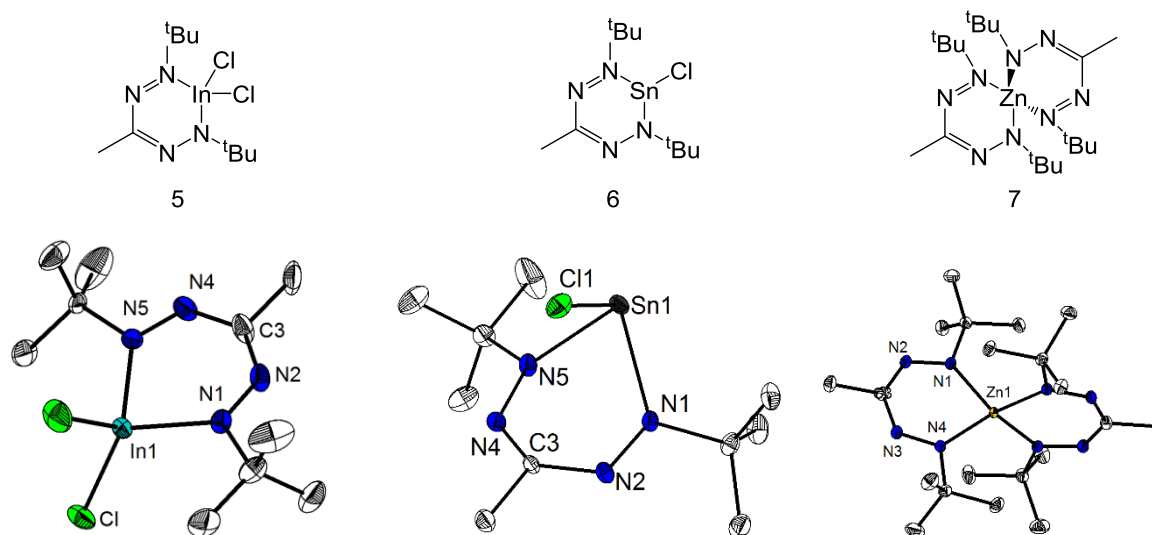


Figure 4.2: Valence bond and molecular structures of [Cl₂In(dbmf)] 5, [ClSn(dbmf)] 6 and [Zn(dbmf)₂] 7.

Because of irreversible subsequent reactions, the electrochemical investigations (CV) of [F₂B(dbmf)], [Cl₂Ga(dbmf)], [Cl₂In(dbmf)] and [Zn(dbmf)₂] provided non-interpretable results.

Since Hdbmf could not be prepared in high yields and the ligand, in particular in its protonated state, does not show any sufficient thermal stability under argon atmosphere, new nitrogen-rich ligand systems **8** - **12** based on *tert*-butyl hydrazine were developed (Figure 4.3).

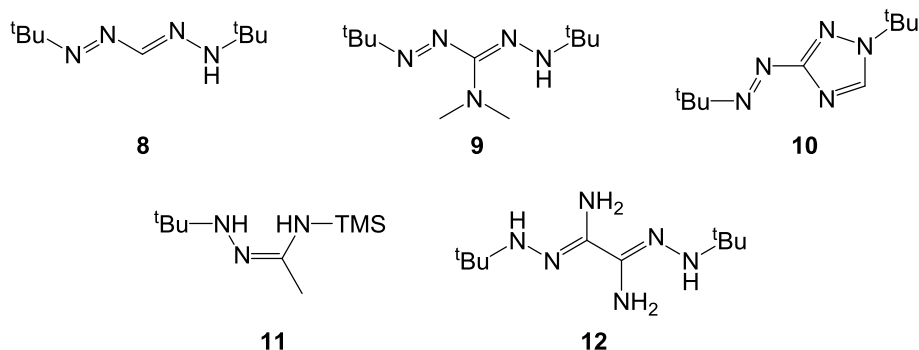


Figure 4.3: Additional *tert*-butyl hydrazine-based ligands.

Similar to Hdbmf the two formazanes **8**, **9** and the triazole derivative **10** were detected only in low yield and purity. However the amidrazone derivative **11** and the *N-tert*-butyl-functionalized oxal-di-amidrazone **12** were prepared in moderate or good yields of 31% and 80%. For **8**, **10** and **12** a XRD molecular structure was obtained (Figure 4.4).

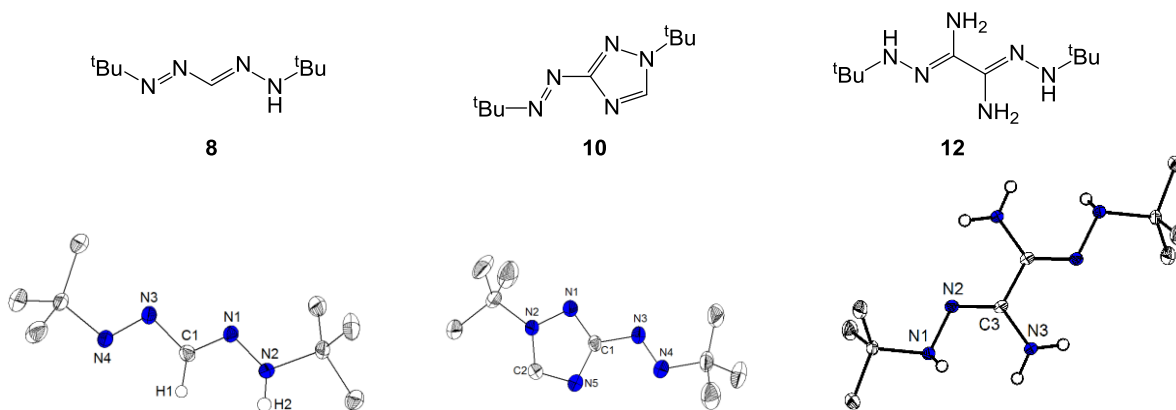


Figure 4.4: Valence bond and molecular structures of 1,5-di-*tert*-butylformazan **8, 2-*tert*-butyl-5-*tert*-butylhydrazinotriazole **10** and *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazone **12**.**

In case of 1-*tert*-butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazone (H₂btaa) **11**- it was possible to get the coordination compounds [Me₂Ga(Hbtaa)] **13** and [Sn(btaa)] in high purity. For the gallium complex a molecular structure was obtained via XRD analysis (Figure 4.5).

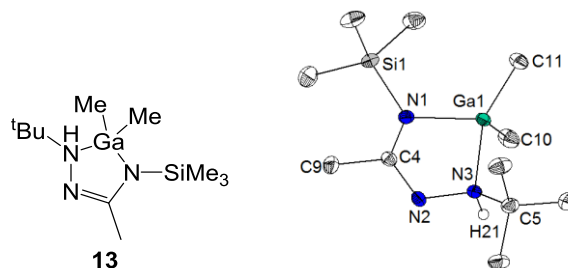


Figure 4.5: Valence bond and molecular structure of [Me₂Ga(Hbtaa)] 13.

By reacting *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazone **12** with organometallic compounds of group 13, the following di- and tetranuclear complexes were synthesized and structurally characterized (Figure 4.6).

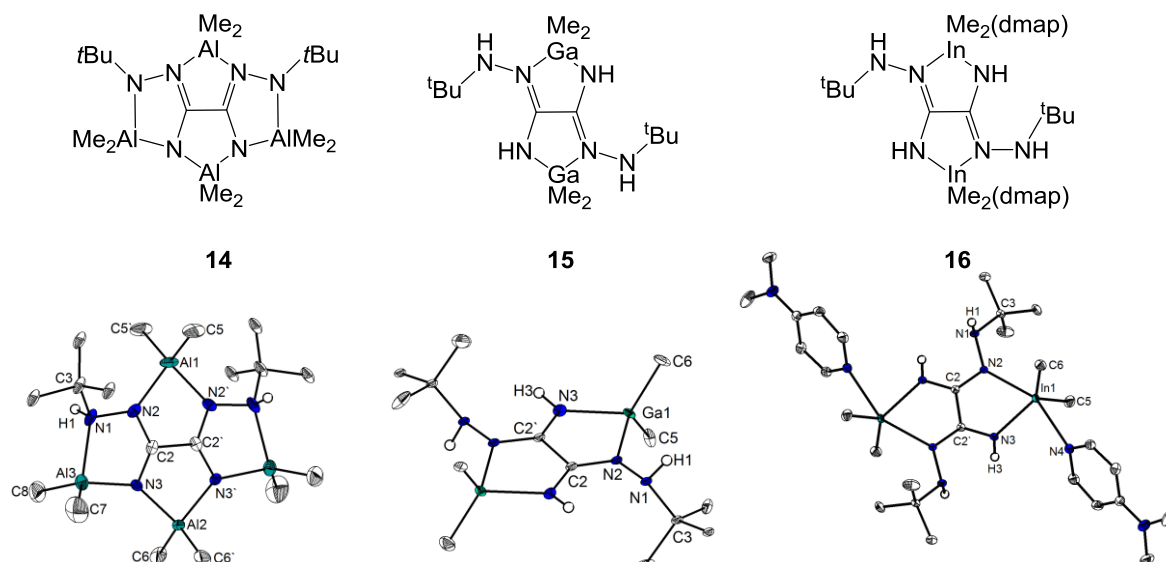


Figure 4.6: Valence bond and molecular structures of [(Me₂Al)₄(boda)] 14, [(Me₂Ga)₂(H₂boda)] 15 and [(Me₂In)₂(H₂boda)(dmap)₂] 16.

Literature-known compounds (Figure 4.7) were introduced to synthesize new complexes as well.

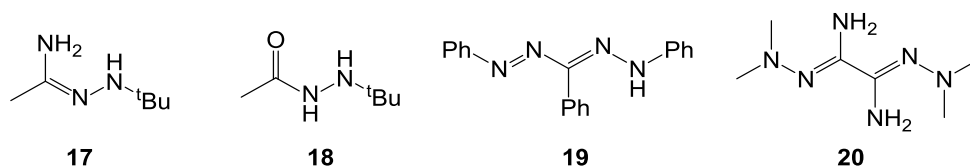


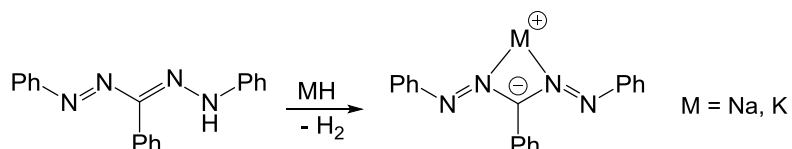
Figure 4.7: Literature-known hydrazine derivatives as potential ligands.

By reacting the well described *tert*-butylacetylhydrazide **18** with TMA, an aluminum hydrazide complex **21**, with a five-coordinate aluminum cation, was obtained (Figure 1.8).



Figure 4.8: Valence bond and molecular structure of [MeAl(abh)₂] 21.

Complexation reactions of triphenylformazane (Htpf) **19** and elements of group 13 were already discussed in preliminary work of our and other groups. For this reason, the coordination chemistry in this work is focused on the preparation of complexes with group 4 metals by salt metathesis reaction. For this purpose, the alkaline metal formazanido salts had to be synthesized first (scheme 4.2).



Scheme 4.2: Preparation of alkaline-tri-phenylformzanido salts.

The sodium- and the potassium salt of triphenylformazane were obtained in yields of 73% and 71%, respectively. The subsequent salt metathesis generated the complexes $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{tpf})]$ and $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ as well as the tetrazoliumzirconate $[\text{tpt}][\text{ZrCl}_5(\text{THF})]$. For $[\text{tpt}][\text{ZrCl}_5(\text{THF})]$ and $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ molecular structures were obtained (Figure 4.9).

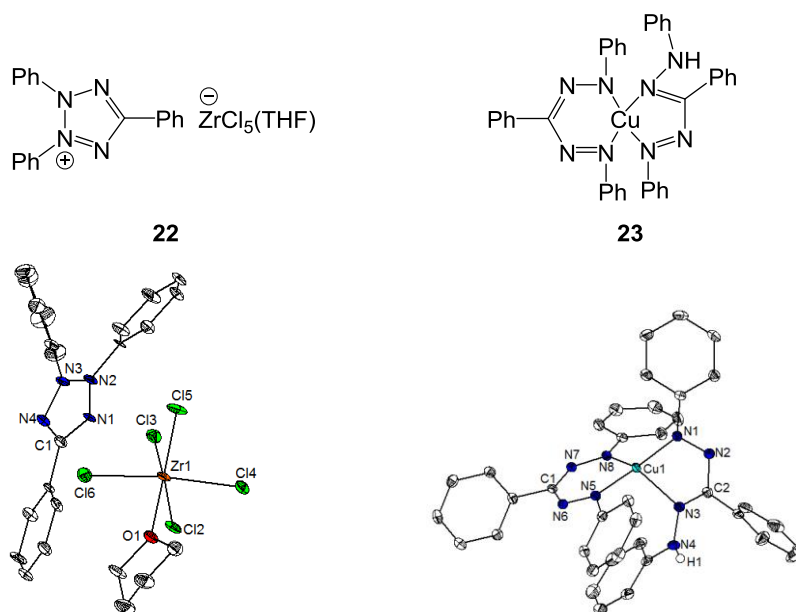


Figure 4.9: Valence bond and molecular structures of $[\text{tpt}]^+ [\text{ZrCl}_5(\text{THF})]^-$ 22 and $[\text{Cu}(\text{tpf})][\text{Htpf}]$ 23.

The literature-known *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-di-amidrazone was reproduced in this group and for the first time used as a complex ligand. The following di- and tetranuclear polycyclic compounds were synthesized by the reaction with the corresponding organometallic precursors: $[(\text{H}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})(\text{H}_3\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$, $[(\text{Me}_2\text{Zn})_2(\text{H}_2\text{moda})]$. Thereby particularly the synthesis of the tetranuclear group 13 complexes proceeded almost in quantitative yield. Molecular structures were obtained for the group 13 complexes in Figure 4.10.

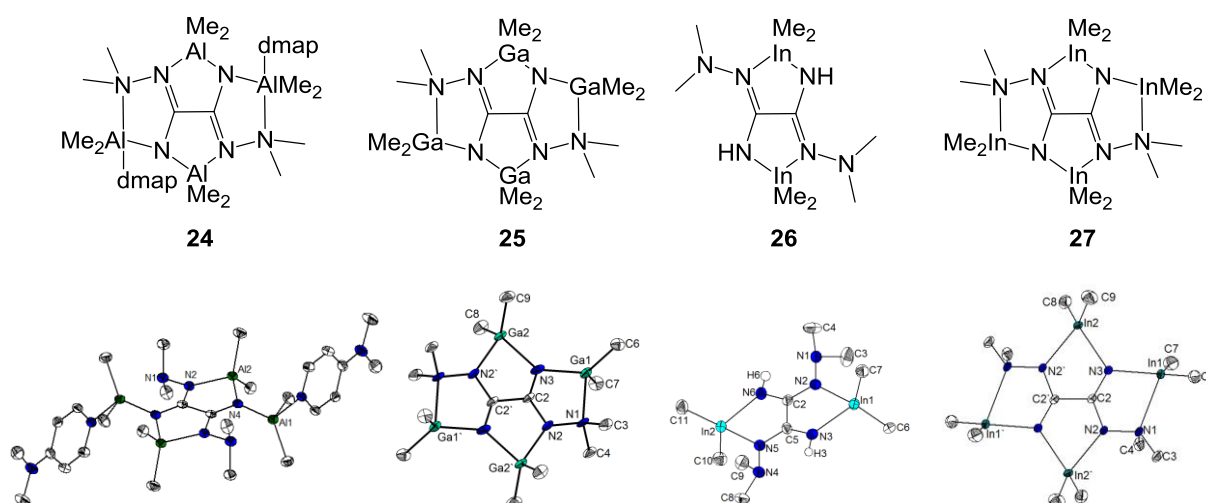


Figure 4.10: Valence bond and molecular structures of $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})(\text{dmap})_2]$ 24, $[(\text{Me}_2\text{Ga})_4(\text{moda})]$ 25, $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{moda})]$ 26 and $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$ 27.

Conclusion

So far *N,N'*-alkylformazanes have not been mentioned in the literature. Due to the research on Hdbmf new insight into the mechanism and the difficulties in synthesizing *N,N'*-alkyl-substituted formazanes was gained. Hdbmf fulfills the physical and structural requirements of a CVD-precursor, however the low yield and purity as well as the low stability of the ligand aggravate the handling. With the preparation of its potassium salt, it was possible to convert Hdbmf in a storable state ([K(dbmf)]) under inert atmosphere. Salt metathesis reactions of this precursor with group 4 metal halides did not yield reasonable results. In contrast, by the reactions of group 13, tin as well as zinc halides with [K(dbmf)], numerous new complexes were synthesized, which can be applied in photo- and electrochemical areas. Due to low yields, the application fields of these formazanido compounds seemed to be limited. Therefore with the oxal-di-amidrazones **12** and **20** another class of nitrogen-rich ligand templates was exploited. This class turned out to be an ideal ligand system for the absorption of up to four organometallic units. The volatility of Hdbmf cannot be reached by the oxal-di-amidrazones, but the ligands are stable under air and accessible in good yields (H₄boda: 80%; H₄moda: 67%). Moreover, the percentage nitrogen amounts of these compounds (H₄boda: 37% H₄moda: 49%) are higher than in case of Hdbmf (28%). In this way, very nitrogen-rich group 13/15 complexes were synthesized, which constitute potential precursors for the preparation of 13/15 semiconductor materials by spin coating and annealing processes.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffen wurden in ausgeheizten SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die vorher im Feinvakuum getrocknet und nach dem Abkühlen mit Stickstoff (N₂ 5.0, Fa. AIR LIQUID) befüllt wurden. Der verwendete Stickstoff wurde zuvor über eine mit SOLVONA (Al₂O₃/Na) gefüllten Trockensäule von Wasserspuren befreit. Der Vakuum-Rechen war mit einer Drehschieberpumpe der Fa. VACUUMBRAND verbunden. Der maximal zur Verfügung stehende Enddruck entsprach ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Das Abwiegen sowie die Lagerung von luftempfindlichen Substanzen erfolgte in *Gloveboxen* der Fa. BRAUN (Typ MB 150 B-G bzw. Lab Master 130) unter Stickstoffatmosphäre (N₂ 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR). Die verwendeten Lösungsmittel in den Reaktionen wurden nach Standardmethoden unter Inertgasatmosphäre absolutiert^[182] und in Säulen über Aluminiumoxid/Molekularsieb 4 Å/ R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (CDCl₃, DMSO-d₆, C₆D₆, CD₃CN, d⁸-THF, CD₂Cl₂) hingegen wurden über Molekularsieb (3 Å/ 4 Å) getrocknet.

5.2. Analytik

5.2.1. Elementaranalyse

Die Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts der Proben wurde in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dies geschah durch Verbrennungsanalyse mittels eines CHN-Rapid Elementaranalysators der Fa. HERAEUS oder eines CHN/S vario MICROcube der Fa. ELEMENTAR. Die Ergebnisse der Analyse sind in Gewichtsprozent (wt%) angegeben.

5.2.2. Kernresonanzspektroskopie

Alle NMR-Spektren dieser Arbeit wurden an den Geräten BRUKER DPX 250, BRUKER AVANCE 300, BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500 oder BRUKER AVANCE 500 aufgenommen. Messungen an den Hochfeldgeräten (BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500

oder BRUKER AVANCE 500) erfolgten durch die Service-Mitarbeiter CORNELIA MISCHKE oder GERT HÄDE der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, fanden die Messungen bei Raumtemperatur (300 K) statt. Alle aufgeführten ^{13}C - und ^1H -breitbandentkoppelt. Die chemischen Verschiebungen der Signale in δ sind in *parts per million* (ppm) angegeben, und zwar relativ zum Signal von Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), Trichlorfluormethan (^{19}F). Die Kalibration der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte anhand von Restsignalen der deuterierten Lösungsmittel (Tab. 5.1),^[183] die der ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte extern.

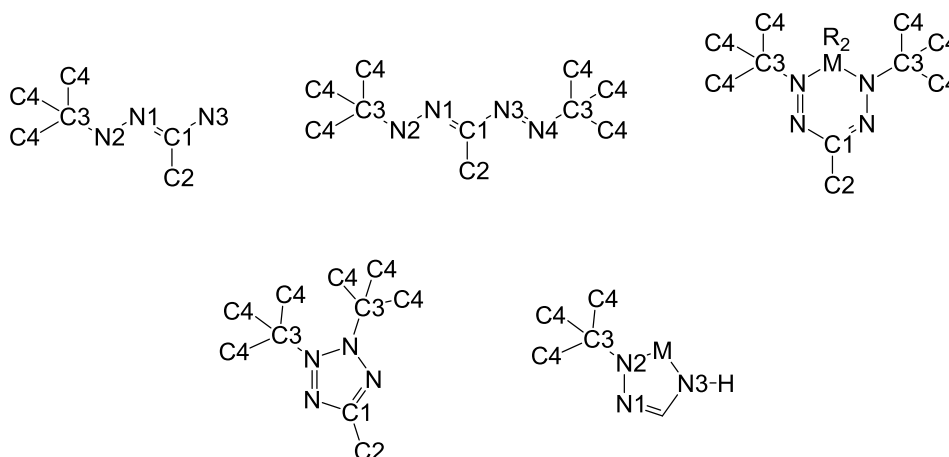
Tab. 5.1: Verwendete Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu Tetramethylsilan).

| | CDCl_3 | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ | CD_3CN | C_6D_6 | CD_2Cl_2 | THF-d_8 |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------|
| ^1H / ppm | 7.26 | 2.50 | 1.94 | 7.16 | 5.32 | 1.72 |
| | | | | | | 3.58 |
| ^{13}C / ppm | 77.16 | 39.52 | 1.32 | 128.06 | 53.84 | 67.21 |
| | | | 118.26 | | | 25.31 |

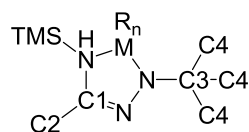
Für die Multiplizität der einzelnen Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett, sept (Septett), m (Multipllett), br (breites Signal), dd (Dublett eines Dubletts), ddd (Dublett eines Dubletts eines Dubletts) und dddd (Dublett eines Dubletts eines Dubletts eines Dubletts).

Folgende Atom-Nummerierungen wurden für die Atom-Zuordnung der Signale bei den in Kapitel 5 synthetisierten Verbindungen gewählt:

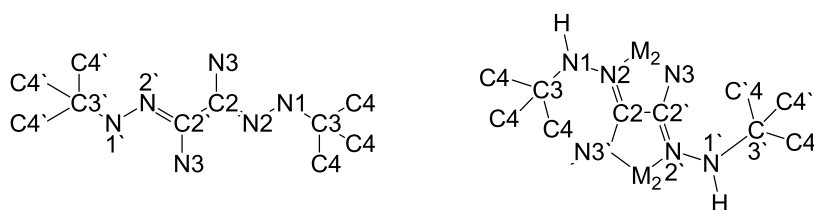
Kapitel 5.6:



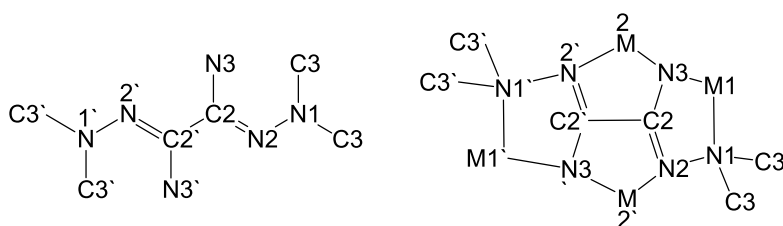
Kapitel 5.7:



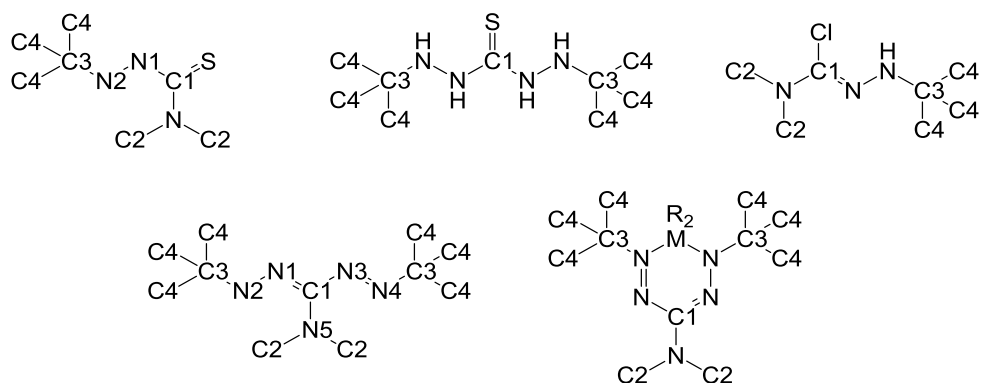
Kapitel 5.9:

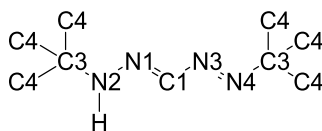


Kapitel 5.10:



Kapitel 5.11:



Kapitel 5.12:**5.2.3. Infrarotspektroskopie**

IR-Spektren wurden von Pulvern an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Typs *Alpha-P* (Fa. BRUKER) bei Raumtemperatur aufgenommen. Ihre Auswertung erfolgte mit dem Programm OPUS 6.5.^[184] Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben. Die Intensitäten der Banden werden mit folgenden Abkürzungen charakterisiert: ss = sehr stark (0-50 % Transmission), s = stark (50-70 % Transmission), m = mittel (70-90 % Transmission), w = wenig (90-100 % Transmission).

5.2.4. Massenspektrometrie

Die Aufnahme der ESI-Massenspektren erfolgte mit einem LTQ-FT-Spektrometer der Fa. THERMO FISCHER SCIENTIFIC in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Als Lösungsmittel wurde entweder Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol verwendet. Die Molekülmassen der detektierten Molekülfragmente wurden als Verhältnis der Masse zur Ladung (m/z) angegeben. Der eindeutige Nachweis eines detektierten Molekülfragments zu einer bestimmten Summenformel erfolgte in Kombination von Molekülmasse (drei/vier Nachkommastellen) und charakteristischer Isotopenverteilung. Bei der Charakterisierung der Verbindungen ist jeweils nur dasjenige Signal eines Molekülfragments aufgeführt, dessen Isotopenverteilung die größte natürliche Häufigkeit aufweist.

5.2.5. Kristallstrukturanalyse

Die Datensammlung für die Bestimmung der Kristallstrukturen von Einkristallen erfolgte durch DR. K. HARMS, M. MARSCH oder R. RIEDEL in der zentralen Serviceabteilung für

Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Aufnahme der Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurde entweder an einem Flächendetektorsystem (IPDS-II bzw. IPDS 2T, Fa. STOE) oder an einem „fixed chi“ Flächendetektordiffraktometersystem des Typs D8 Quest der Fa. BRUKER mit Photon 100 CMOS-Detektor durchgeführt. Bei den STOE IPDS-II- und IPDS 2T-Systemen diente als Strahlungsquelle eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) und bei dem D8 Quest-System eine *Microfocus Source* der Fa. INCOATEC (Mo- K_{α} -Strahlung). Die Sammlung, Indizierung und Integration der Reflexe erfolgten entweder mit dem STOE IPDS Software-Paket (X-Area)^[185] oder mit dem BRUKER Software-Paket (*BRUKER instrument service*, APEX2, SAINT).^[186] Dies geschah durch LARS H. FINGER aus der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programmpaket WinGX^[187] durch LARS H. FINGER. Zur Lösung der Strukturen wurden die Programme SIR-92^[188], SIR-97^[189], SIR-2011^[190] oder SHELXS-97^[191] verwendet, zur Verfeinerung der Strukturen die Programme SHELXL-97, SHELXL2013 oder SHELXL-2014,^[191–193] und zur Überprüfung und Validierung der Strukturen das Programm PLATON^[194]. Absorptionskorrekturen erfolgten entweder mit WinGX (*multi-scan*^[195] oder *analytical*^[196]) oder mit der APEX2-Software (*multi-scan*).^[186] Zur graphischen Darstellung der Molekülstrukturen bzw. Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3.0 benutzt.^[197] In allen Abbildungen mit Oktandendarstellung der Atome (mit Ausnahme des H-Atoms) sind die Auslenkungsellipsoide für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den abgebildeten Molekülstrukturen lediglich nur solche H-Atome dargestellt, die zum Verständnis beitragen. Auf Solvensmoleküle sowie auf fehlgeordnete Gruppen mit geringerer Besetzung ist in den Abbildungen meist verzichtet worden. Die Daten sowie Molekülstrukturen aus der Kristallstrukturanalyse sind im Anhang zu finden.

5.3. Ausgangsverbindungen

Chemikalien wurden – sofern nicht anders erwähnt – von den Firmen ACROS, SIGMA ALDRICH, FLUKA, MERCK oder ALFA AESAR bezogen.

Folgende Edukte wurden von kommerziellen Anbietern bezogen:

tert-Butylhydrazidine hydrochloride 98% (ALDRICH, 7400-27-3)

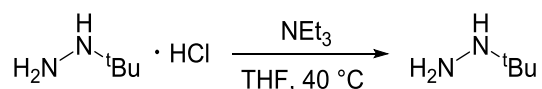
Acetamidine hydrochlorid purum, $\geq 97.0\%$ (ALDRICH, 124-42-5)

5.4. Anmerkungen zur Synthese

Bei jeder Darstellung stehen als Subskript in „(...)“ wichtige Anmerkungen. Wenn die Verbindung erstmals in dieser Doktorarbeit hergestellt worden ist, ist dies mit „neu“ gekennzeichnet. Hat die Verbindung bereits existiert, ist dies mit „bekannt“ und einer Referenz deutlich gemacht.

5.5. Edukt-Synthese

5.5.1. Darstellung einer *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung ^(neu)



Es wurden 12.21 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (98.4 mmol, 2.1 eq) in 300 mL THF vorgelegt. Bei RT wurde unter heftigem Rühren 9.95 g NEt₃ (98.41 mmol, 2.10 eq) zugegeben. Die Suspension wurde auf 40 °C erhitzt und 4 Tage lang gerührt. Daraufhin wurde die Suspension filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit THF (3 x 50 mL) extrahiert. Die THF-Produkt-Lösung wurde *in situ* weiterverwendet.

5.5.2. Darstellung von *tert*-Butylhypochlorid ^(bekannt, Ref. [198])

500 mL NaOCl wurden bei 0 °C und unter Lichtausschluss vorgelegt. Dann wurde eine Lösung aus 20 mL Essigsäure und 31 mL *tert*-Butanol zugegeben. Die Lösung wurde 10 min gerührt und anschließend in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde verworfen und die organische Phase wurde mit 50 mL einer wässrigen NaHCO₃-Lösung (10%) und dann mit 50 mL H₂O extrahiert. Die organische Phase wurde über CaCl₂ getrocknet und filtriert. ^tBuOCl wurde als gelbes Öl erhalten und über CaCl₂ unter Argonatmosphäre bei 0 °C gelagert.

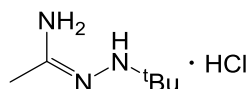
Ausbeute: 16.14 g (0.15 mol, 45%).

5.6. Hdbmf 1 – Synthese und Komplexierung

5.6.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

5.6.1.1. Darstellung von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid

(bekannt, Ref. [113])



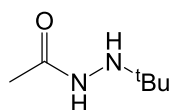
Acetamidin-Hydrochlorid (5.36 g, 56.7 mmol, 1.0 eq.) wurde bei 0° C in 100 mL Methanol vorgelegt und über 1 h langsam mit *tert*-Butylhydrazin (5.00 g, 6.01 mL, 56.7 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt und für 90 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Feinvakuum getrocknet. Nach Waschen mit Diethylether und erneutem Trocknen im Feinvakuum wurde 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.15 g (31.19 mmol, 55%; Lit.: 57%).

¹H-NMR (300.1 MHz, D₂O): δ (ppm) = 1.02 (s, 9H, C₄), 2.13 (s, 3H, C₂).

HRMS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 130.1340 (100, [C₆H₁₆N₃]⁺ benötigt 130.1339).

5.6.1.2. Darstellung von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazin (bekannt, Ref. [128])



Ein 1 L Dreihalskolben wurde mit einem KPG-Rührer und einem Septum ausgestattet. Es wurden 6.24 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (50.0 mmol, 1.0 eq) in 500 mL DCM und 15.60 mL NEt₃ (11.30 g, 112.0 mmol, 2.2 eq) vorgelegt. Nachdem die Suspension auf -90 °C abgekühlt war, wurden 3.97 g Acetylchlorid (51.0 mmol, 1.0 eq) gelöst in 25 mL DCM unter Rühren zu getropft. Nach 20 min unter starkem Rühren wurde die Suspension auf RT gewärmt. Daraufhin wurden 90 mL einer 1.0 M wässrigen KOH (90.0 mmol, 1.8 eq) hinzugegeben um NEt₃ freizusetzen. Die DCM-Phase wurde abgetrennt und NaCl wurde der wässrigen Phase beigelegt, welche dann fünfmal mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen

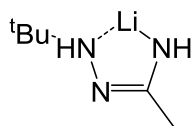
wurden mit NaCl-Sole gewaschen und dann durch eine mit Na₂SO₄ und Kieselgel gefüllte Filtersäule geleitet. Nach Entfernen von NEt₃ und des Lösungsmittels im Feinvakuum, konnte das Produkt als gelbes Öl erhalten werden. Die NMR-Spektren zeigen, dass das Hydrazid, aufgrund eingeschränkter Rotation um die Amidbindung, in zwei Isomeren (*E*, *Z*) vorliegt.

Ausbeute: 4.10 g (31.5 mmol, 63%).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.09 (s, 9H, C4), 2.00, 2.11 (s, 3H, C2), 3.40, 4.70 (bs, 1H, N1), 6.80, 6.90 (bs, 1H, N2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) (kleinere *Z*-Isomer-Signale stehen in Klammern): δ (ppm) = 21.09 (19.54) (C2), 27.14 (26.94) (C4), 54.98 (54.21) (C3), 169.33 (177.18) (C1).

5.6.1.3. Darstellung von [Li(baa)]^(neu)



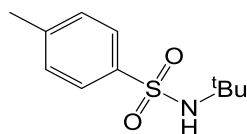
Bei -78 °C wurden 1.70 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid (10.2 mmol, 1.00 eq) in 50 mL Et₂O vorgelegt. Die Lösung wurde dann langsam mit 1.32 g *n*-BuLi (20.50 mmol, 2.00 eq, 2M Hexan-Lösung) versetzt. Die Temperatur wurde über Nacht langsam auf RT gebracht, wodurch ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde anschließend abfiltriert und mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und es wurde ein pinkfarbendes Öl erhalten.

Ausbeute: 8% (0.82 mmol, 0.11 g).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.08 (s, 9H, C4), 1.75 (s, 3H, C2), 3.17 (s, 1H, N2), 4.61 (bs, 1H, N3).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 19.97 (s, C2), 28.51 (s, C4), 53.38 (s, C3), 148.47 (s, C1).

5.6.1.4. Darstellung von Tosylat-*tert*-butylamid (bekannt, Ref. [199])

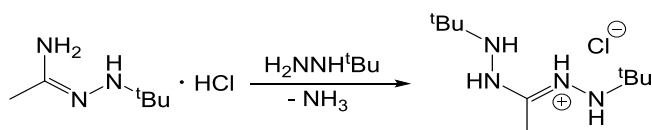


2.85 g *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (15.0 mmol, 1.0 eq) wurde in 30 mL DCM gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 1.10 g (15.0 mmol, 1.0 eq) *tert*-Butylamin wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL DCM verdünnt und mit H₂O (2 x 40 mL) und NaCl-Sole (2 x 40 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Tosylat-*tert*-butylamid wurde als weißer, pulveriger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.18 g (9.6 mmol, 64%).

5.6.2. Synthesestrategien zur Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid **3** (neu)

5.6.2.1. Ausgehend von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid

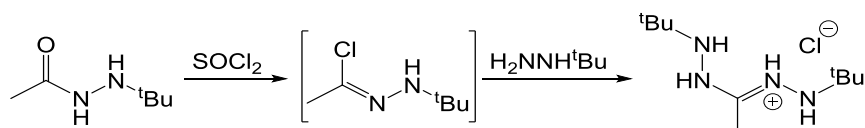


Bei 0 °C wurden 1.07 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid (6.48 mmol, 1.00 eq) in 15 mL Methanol vorgelegt. Es wurden 0.57 g *tert*-Butylhydrazin (6.48 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 d bei RT gerührt. Um die Produktbildung noch zu begünstigen, wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 Tage bei 40 °C gerührt, bis schließlich keine Ammoniakentwicklung mehr auszumachen war. Das Lösungsmittel der nun leicht gelblichen Lösung wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die trübe, gelbe Lösung wurde filtriert und das Filtrat massenspektrometrisch untersucht. Es konnte bestätigt werden, dass eine selektive Umsetzung zum gewünschten Produkt 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid stattgefunden hat. Jedoch bestand das Produktgemisch zu einem Großteil aus nicht umgesetzten 1-*tert*-Butyl-acetamidrazons. So

konnten lediglich Spuren von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid isoliert werden.

HRMS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 201.2074 (100, [C₁₀H₂₅N₄]⁺ benötigt 201.2079).

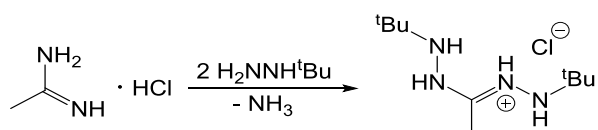
5.6.2.2. Ausgehend von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-Hydrazid



Zu einem, mit 1.20 g *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-Hydrazid (9.20 mmol, 1.00 eq) gefüllten, Kolben, wurden 4.07 g Thionylchlorid (34.2 mmol, 3.7 eq) gegeben. Das Gemisch wurde zum Refluxieren gebracht. Die Reaktion konnte abgebrochen werden, sobald es zu keiner weiteren Gasentwicklung kam (ca. 1 h). Der Überschuss Thionylchlorid wurde im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 10 mL THF aufgenommen. Zu der Lösung wurden dann 0.81 g *tert*-Butylhydrazin (9.2 mmol, 1.0 eq) getropft. Nach 2 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel der orangenen Lösung entfernt und zurück blieb ein rotes Öl, das mittels kernresonanzspektroskopischer Messungen als Produktgemisch identifiziert wurde.

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 201.2074 (100, [C₁₀H₂₅N₄]⁺ benötigt 201.2079).

5.6.2.3. Ausgehend von Acetamidin-Hydrochlorid



2.35 g Acetamidin Hydrochlorid (24.90 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Methanol vorgelegt und bei 0° C langsam mit *tert*-Butylhydrazin (5.79 g, 7.04 mL, 65.70 mmol, 2.60 eq.) versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch 16 h gerührt. Daraufhin wurde weitere 5 h unter Rückflusskühlung gerührt, wodurch sich eine Gelbfärbung der Lösung einstellte. Das Lösemittel wurde im Feinvakuum entfernt. Nach Zugabe weniger Tropfen Methanol und der Aufnahme des Gemischs in Toluol wurde die Lösung durch einen Spritzenfilter gedrückt und für 24 h bei -30 °C gelagert. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-

Hydrochlorid kristallisierte als farbloser transparenter Feststoff aus. Dieser konnte kristallographisch analysiert werden.

Ausbeute: 1.00 g (4.2 mmol, 17%).

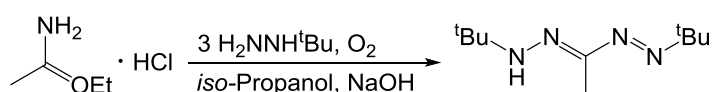
^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.05 (s, 18H, C4), 2.33 (s, 3H, C2), 3.90-6.60 (bs, 4H, N1, N2, N3, N4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 14.75 (C2), 25.31 (C4), 27.48 (C3), 55.45 (C1).

HRMS (ESI+, MeOH): m/z (%) = 201.2074 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_4]^+$ benötigt 201.2079).

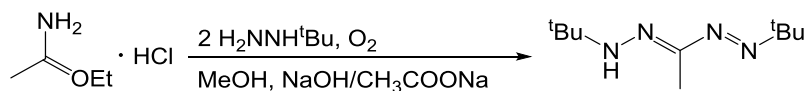
5.6.3. Synthesestrategien zur Darstellung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methyl-formazan **1** (bekannt, Ref. [6])

5.6.3.1. Ausgehend von Acetimidoethylester-Hydrochlorid (bekannt, Ref. [6])

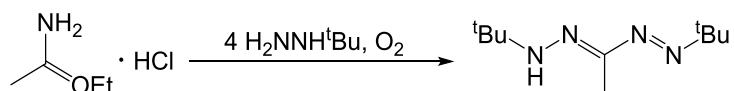


Bei RT wurden 2.47 g Acetimidoethylester-Hydrochlorid (20.00 mmol, 1.00 eq) als Suspension in 30 mL *iso*-Propanol vorgelegt. Es wurden 6.43 mL *tert*-Butylhydrazin (60.00 mmol, 3.00 eq) hinzugegeben, wodurch es zu leichter Gasentwicklung kam und verstärkt weißer Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde die Suspension auf 90 °C erhitzt und unter Rückflusskühlung 16 h gerührt. Dabei entstand unter zunächst starker Gasentwicklung eine leicht getrübbte, gelbe Lösung. Die Lösung wurde wieder auf RT abgekühlt und filtriert. Das Produkt 1,5-Di-*tert*-Butyl-3-methylhydrazidin wurde im Filtrat massenspektrometrisch nachgewiesen und anschließend *in situ* weiterverarbeitet. Zu der gelben Lösung wurden 0.80 g (20.00 mmol, 1.00 eq) NaOH in 20 mL destilliertem Wasser gegeben und für 16 h bei RT unter Luftzufuhr gerührt. Anschließend konnte eine gelbe Phase (*iso*-Propanol) abgetrennt werden. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Schließlich wurde das gelbe Öl aus einem heißem Wasser / *iso*-Propanol-Gemisch (20 mL : 1 mL) durch langsames Abkühlen auskristallisiert. Die Lösung wurde filtriert und der gelbe Rückstand mit Wasser gewaschen. Das vermeintliche Produkt 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan sollte anschließend durch Sublimation wasserfrei und kristallin isoliert werden. Zwar kristallisierten 714 mg eines gelben Feststoffs am Kühlfinger,

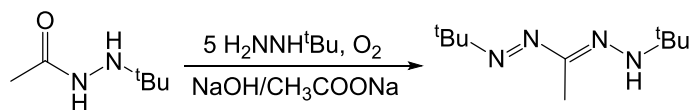
nach anschließender kernresonanzspektroskopischer Analyse wurde jedoch festgestellt, dass auch zahlreiche Nebenprodukte an den Kühlfinger sublimiert waren.



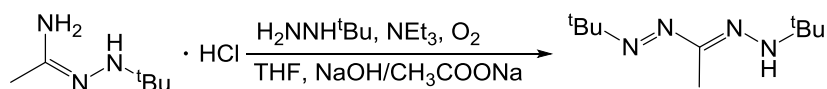
Bei 0 °C wurden 2.57 g Acetimidoethylester Hydrochlorid (20.90 mmol, 1.00 eq) in 100 mL MeOH vorgelegt. Es wurden 3.70 g *tert*-Butylhydrazin in THF (41.60 mmol, 2.00 eq) zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 90 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40 °C abgekühlt und weitere 16 h gerührt. Nun wurde der pH-Wert mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) auf 10-12 eingestellt und das Produktgemisch 16 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde im Feinvakuum von Lösungsmittel und überschüssigem Hydrazin befreit. Zurück blieb ein gelbes Öl, das weder durch Sublimation, Destillation noch durch Säulenchromatographie in das gewünschte Produkt aufzutrennen war.



Bei 0 °C wurden 8.65 g Acetimidoethylester Hydrochlorid (70.00 mmol, 1.00 eq) vorgelegt. Es wurden 24.69 g *tert*-Butylhydrazin (280.10 mmol, 4.00 eq) bei -30 °C zu getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 5 h bei 125 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Daraufhin wurde die Schmelze auf 40 °C abgekühlt und weitere 48 h gerührt. Das erhaltene Produktgemisch wurde dann weitere 16 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde im Feinvakuum von Lösungsmittel und überschüssigem Hydrazin befreit. Zurück blieb ein gelbes Öl, dass weder durch Sublimation, Destillation noch durch Säulenchromatographie in das gewünschte Produkt aufzutrennen war.

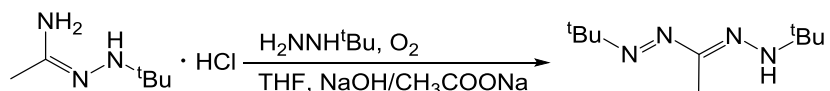
5.6.3.2. Ausgehend von *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butyl-Hydrazid ^(neu)

Es wurden 12.90 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (104.00 mmol, 5.00 eq) in 200 mL THF vorgelegt. Bei RT wurde unter heftigem Rühren 10.50 g NEt₃ (104.00 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Die Suspension wurde auf 40 °C erhitzt und 4 Tage lang gerührt. Daraufhin wurde die THF-Phase dreimal mit H₂O gewaschen, um nicht umgesetztes Edukt und entstandenes Triethylammoniumchlorid abzutrennen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und in einen Kolben, in dem 2.57 g *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazin (20.80 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt waren, getropft. Die Lösung wurde für 2 Tage bei RT und anschließend weitere 6 h unter Rückflusskühlung bei 70 °C gerührt. Schon nach kurzer Zeit nahm die Lösung eine intensive gelbe Farbe an. Nun wurde der pH-Wert mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) auf 10-12 eingestellt und das Produktgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt und mehrfach mit THF gewaschen. Um letzte Wasserspuren zu entfernen wurde die THF-Phase über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Mittels ESI-Massenspektroskopie einer entnommenen Probe des Produktgemischs konnte eindeutig nachgewiesen, dass keine Umsetzung zum gewünschten Formazan stattgefunden hatte.

5.6.3.3. Ausgehend von 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid ^(neu)

2.00 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon Hydrochlorid (12.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL THF vorgelegt. Die Suspension wurde mit einer *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (1.07 g, 12.10 mmol, 1.00 eq) versetzt. Bei 0 °C wurden dann 1.22 g NEt₃ (12.10 mmol, 1.00 eq) langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT und anschließend weitere 4 h bei 80 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit THF gewaschen. Daraufhin wurde das Filtrat mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) versetzt bis sich ein pH-Wert von 10-12 eingestellt hatte. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden dann durch Umkondensieren entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen.

Zuletzt wurde das Produktgemisch im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die NMR-Spektren des erhaltenen gelben Öls zeigten ein undefinierbares Produktgemisch.



Bei 0 °C wurden 1.07 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon Hydrochlorid (6.48 mmol, 1.00 eq) in 15 mL Methanol vorgelegt. Es wurden 0.57 g *tert*-Butylhydrazin in THF (6.48 mmol, 1.00 eq) zu getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h bei 70 °C unter Rückflusskühlung und weitere 4 Tage bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel der nun leicht gelblichen Lösung wurde im Feinvakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der mit Toluol unterschichtet wurde. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat für 2 Tage auf -30 °C gekühlt. Dies führt dazu, dass weißlich gelbe Kristalle entstehen. Das Lösungsmittel wurde bei -30 °C abpipettiert und letzte Lösungsmittelsuren im Feinvakuum entfernt, sodass ein weißer Feststoff zurückblieb. Der Feststoff wurde in DCM aufgenommen und mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) versetzt bis der pH-Wert bei 10-12 lag. Das Zweiphasengemisch wurde für 24 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt, während sich die DCM-Phase intensiv gelb färbte. Daraufhin wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und das Lösungsmittel im Feinvakuum abkondensiert. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan wurde als gelbe kristalline Nadeln erhalten.

Ausbeute: 37.5 mg (0,2 mmol, 3%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, E*): δ (ppm) = 1.23 (s, 18H, C4), 2.18 (s, 3H, C2), 8.24 (s, 1H, N2).

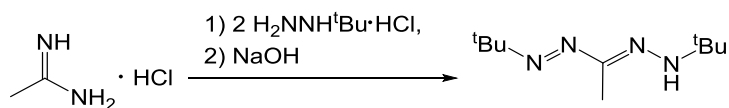
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, E*): δ (ppm) = 16.27 (s, C2), 28.15 (s, C4), 54.41 (s, C3), 151.98 (s, C1).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, Z*): δ (ppm) = 1.19 (s, 9H, C4), 1.31 (s, 9 H, C4), 1.71 (s, 3H, C2), 4.99 (s, 1H, N2).

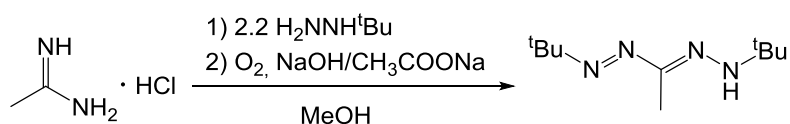
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, Z*): δ (ppm) = 5.77 (s, C2), 27.61 (s, C4), 28.94 (s, C4), 60.67 (s, C3), 66.27 (s, C3), 151.98 (s, C1).

HRMS (ESI+, MeOH): m/z (%) = 198.1843 (100, [C₁₀H₂₂N₄+H]⁺ benötigt 198.1844).

5.6.3.4. Ausgehend von Acetamidin-Hydrochlorid ^(neu)



Bei RT wurden 0.79 g Acetamidin-Hydrochlorid (8.4 mmol, 1.0 eq) und 2.09 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (16.8 mmol, 2.0 eq) vorgelegt. Das Feststoffgemisch wurde auf 200 °C geheizt, so dass eine Schmelze entsteht, die für 24 h gerührt wurde. Anschließend wurde eine Probe der Suspension massenspektrometrisch untersucht. Die ESI+-Messung ergab, dass sich fast ausschließlich 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid gebildet hatte. Daraufhin wurde bei RT 1.04 g NaOH (26.0 mmol, 3.1 eq) in 50 mL H₂O gelöst und zu getropft. Nach vollständiger Zugabe hatte sich eine gelbliche Lösung gebildet. Die Lösung wurde für weitere 24 h gerührt. Nun wurde die massenspektrometrische Untersuchung wiederholt. Erneut zeigte das Spektrum keine Umsetzung zum Hydrazidin oder zum Formazan. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch bei 100 °C weitere 24 h unter Rückflusskühlung gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der Sumpf in Et₂O aufgenommen. Die Et₂O-Phase wurde filtriert und das Filtrat im Feinvakuum getrocknet. Neben Hydrazidin und Formazan konnten zeigte das ESI⁺ nicht zuordenbare Signale.



Es wurden 2.07 g Acetamidin Hydrochlorid (21.90 mmol, 1.00 eq) in 100 mL Methanol vorgelegt. Bei 0 °C und unter heftigem Rühren wurde *tert*-Butylhydrazin (4.25 g, 48.18 mmol, 2.20 eq) zu getropft. Die Suspension wurde 48 h bei RT und weitere 4 h bei 70 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Daraufhin wurde einer Pufferlösung zu getropft bis der pH-Wert im Bereich von 10-12 lag. Die Lösung wurde 16 h unter Sauerstoffzufuhr gerührt, wodurch es zu einer intensiven Gelb-Färbung kam. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile durch Umkondensation entfernt und der verbliebene gelbe kristalline Feststoff in möglichst wenig H₂O aufgenommen. Dabei bildeten sich gelbe kristalline Nadeln die sich größtenteils auf der Wasseroberfläche absetzten. Durch Filtrieren und mehrfaches Waschen mit wenigen mL H₂O konnten die gelben Nadeln abgetrennt werden. Anschließend wurden die gelben Nadeln in THF

aufgenommen und über MgSO₄ getrocknet. Nach erneutem Filtrieren wurde das Produkt in THF-Lösung gelagert.

Ausbeute: 0.17 g (0,88 mmol, 4%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, E*): δ (ppm) = 1.23 (s, 18H, C4), 2.18 (s, 3H, C2), 8.24 (s, 1H, N2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, E*): δ (ppm) = 16.27 (s, C2), 28.15 (s, C4), 54.41 (s, C3), 151.98 (s, C1).

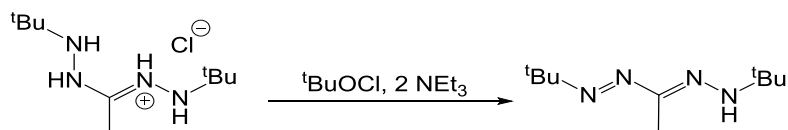
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, Z*): δ (ppm) = 1.19 (s, 9H, C4), 1.31 (s, 9 H, C4), 1.71 (s, 3H, C2), 4.99 (s, 1H, N2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, *E, s-trans, Z*): δ (ppm) = 5.77 (s, C2), 27.61 (s, C4), 28.94 (s, C4), 60.67 (s, C3), 66.27 (s, C3), 151.98 (s, C1).

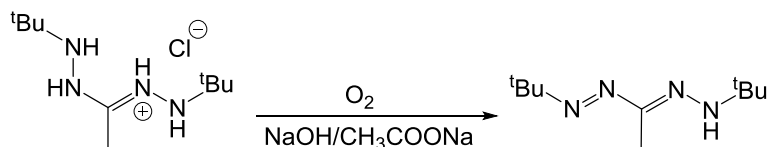
HRMS (ESI+, MeOH): m/z (%) = 198.1843 (100, [C₁₀H₂₂N₄+H]⁺ benötigt 198.1844).

| Eingesetzte Äquivalente <i>tert</i> - Butylhydrazin | LM | HRMS (ESI+) | NMR | Ausbeute |
|--|------|-------------------------------|---------------|----------|
| 2 | MeOH | Formazan | Sauber | 3 % |
| 2.2 | MeOH | Formazan | Sauber | 7 % |
| 2 | THF | Formazan | Sauber | 3 % |
| 2.2 | THF | Formazan | Sauber | 5 % |
| 3 | THF | Formazan/Hydrazidin/Amidrazon | Nebenprodukte | |
| 4 | THF | Formazan/Hydrazidin/Amidrazon | Nebenprodukte | - |
| 7 | THF | Formazan/Hydrazidin/Amidrazon | Nebenprodukte | - |

5.6.3.5. Ausgehend von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid ^(neu)



0.50 g 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid (2.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF gelöst und mit 0.21 g NEt_3 (2.10 mmol, 1.00 eq) versetzt. Anschließend wurden 0.23 g $^t\text{BuOCl}$ (2.11 mmol, 1.00 eq) bei 0 °C langsam zu der Hydrazidin-Lösung getropft. Durch die Zugabe kam es zu starker Gasentwicklung und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei RT gerührt. Dann wurde die Suspension filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit THF extrahiert (3x10 mL). Sowohl Feststoff als auch Filtrat wurden massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Reaktion sehr unselektiv verlaufen war, und dass sich neben dem erwarteten Produkt eine Vielzahl an Verbindungen gebildet hatte.



0.50 g 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid (2.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 25 mL DCM gelöst. Anschließend wurde durch das Zutropfen einer Pufferlösung ($\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) der pH-Wert auf 10-12 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert (3 x 20 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde durch Umkondensation vom Lösungsmittel befreit. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan konnte als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.40 g (2.0 mmol, 96%, *E/Z* = 70:30).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , *E*, *s-trans*, *E*): δ (ppm) = 1.23 (s, 18H, C4), 2.18 (s, 3H, C2), 8.24 (s, 1H, N2).

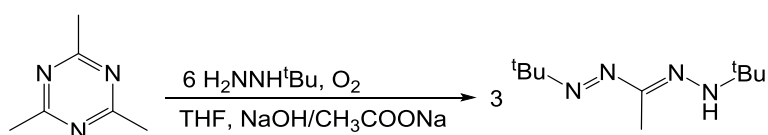
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , *E*, *s-trans*, *E*): δ (ppm) = 16.27 (s, C2), 28.15 (s, C4), 54.41 (s, C3), 151.98 (s, C1).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , *E*, *s-trans*, *Z*): δ (ppm) = 1.19 (s, 9H, C4), 1.31 (s, 9 H, C4), 1.71 (s, 3H, C2), 4.99 (s, 1H, N2).

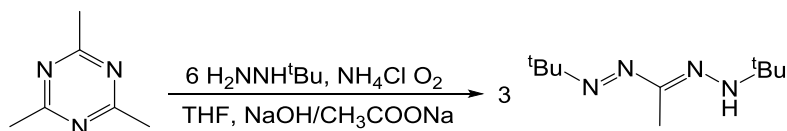
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , *E*, *s-trans*, *Z*): δ (ppm) = 5.77 (s, C2), 27.61 (s, C4), 28.94 (s, C4), 60.67 (s, C3), 66.27 (s, C3), 151.98 (s, C1).

HRMS (ESI+, DCM): m/z (%) = 198.1843 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4+\text{H}]^+$ benötigt 198.1844).

5.6.3.6. Ausgehend von TMT ^(neu)



0.40 g Trimethyltriazin (3.3 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF vorgelegt. Zu der Lösung wurden 2.43 g (19.5 mmol, 6.0 eq) *tert*-Butylhydrazin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit THF gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) versetzt, bis der pH-Wert bei 10-12 lag. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl konnte durch kernresonanzspektroskopische noch massenspektrometrische Analysen identifiziert werden. Die Vorschrift wurde unter den selben Bedingungen und mit dem selben Ergebnis in Methanol durchgeführt.



0.15 g Trimethyltriazin (1.2 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF vorgelegt. Zu der Lösung wurden 0.63 g (7.1 mmol, 6.0 eq) *tert*-Butylhydrazin getropft. Nach 30 Minuten wurde eine Spatelspitze NH₄Cl der Lösung beigelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei RT und weitere 2 h bei 70 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit THF gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa), bis der pH-Wert bei 10-12 lag, versetzt und für 24 h unter

Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl konnte durch kernresonanzspektroskopische noch massenspektrometrische Analysen identifiziert werden. Die Vorschrift wurde unter den selben Bedingungen und mit dem selben Ergebnis in Methanol durchgeführt.

5.6.4. Oxidation von Hdbmf zum 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methyltetrazol-Kation^(neu)

5.6.4.1. Oxidation mit Thionylchlorid (SOCl_2)

Eine THF-Lösung von 1,5-Di-*tert*-butyl-3-methylformazan (0.99 g, 5.00 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt. Bei 0 °C wurden 0.89 g SOCl_2 (7.50 mmol, 1.50 eq) zu getropft. Die Reaktion wurde abgebrochen, sobald es zu keiner weiteren Gasentwicklung kam (ca. 1 h). Der Überschuss Thionylchlorid wurde im Feinvakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 50 mL Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL), sodass ein bräunlich-weißer Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in Toluol aufgenommen, mit Hexan überschichtet und auf 0 °C gekühlt, sodass nach wenigen Tagen bräunliche Kristalle erhalten wurden. Die Massen- und NMR-Analysen des Feststoffs deuten auf eine erfolgreiche Umsetzung hin. Das Produkt konnte jedoch nur in leicht verunreinigter Form und sehr geringen Ausbeuten gewonnen werden.

Ausbeute: 7% (81.25 mg, 0.35 mmol).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.36 (s, 18H, C4), 2.78 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 21.41 (s, C2), 27.80 (s, C4), 62.85 (s, C3).

HRMS (ESI+, THF: m/z (%) = 197.1761 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$ benötigt 197.1761).

5.6.4.2. Oxidation mit Blei(IV)-acetat ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$)

Eine Hdbmf-THF-Lösung (0.99 g, 5.00 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt. Es wurde portionsweise $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zugegeben, was die Bildung eines roten Niederschlags zur Folge hatte. Erst als weißer Feststoff beginnt auszufallen, wurde die Zugabe von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ gestoppt. Alle

flüchtigen Komponenten wurden dann im Feinvakuum entfernt und der Rückstand wurde in 100 mL H₂O aufgenommen. Nun wurde, die zum Pb(OAc)₄ äquimolare Menge, wässrige HCl-Lösung (2 mol/L) zu getropft. Anschließend wurde das generierte Blei(II)-Chlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 20 mL CHCl₃ extrahiert. Die Chloroformphase wurde dann bis auf 10 mL eingengt, mit Et₂O überschichtet und für mehrere Tage auf 0 °C gekühlt. Es wurde ein bräunlicher Niederschlag erhalten. Zahlreiche Verunreinigungen konnten jedoch nicht abgetrennt werden, wie die NMR-Spektren zeigten.

Ausbeute: 6% (58.04 mg, 0.25 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.47 (s, 18H, C4), 2.41 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 27.73 (s, C4), 62.67 (s, C3), 128.83 (s, C1).

HRMS (ESI⁺, THF: m/z (%) = 197.1761 (100, [C₁₀H₂₁N₄]⁺ benötigt 197.1761).

5.6.4.3. Oxidation mit *tert*-Butylhypochlorid (^tBuOCl)

Eine Hdbmf-THF-Lösung (0.99 g, 5.00 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt. Es wurden wenige mL einer alkoholischen KOH-Lösung zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 2.50 g *tert*-Butylhypochlorid (0.65 g, 6.00 mmol, 1.2 eq) langsam zu getropft. Die gelbe Lösung färbte sich dabei intensiv orange. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel abpipettiert und der Rückstand im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Rückstand konnte massenspektrometrisch als 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methylformazan identifiziert werden. Zahlreiche Verunreinigungen konnten jedoch nicht abgetrennt werden.

Ausbeute: 11% (0.13 g, 0.55 mmol).

HRMS (ESI⁺, THF: m/z (%) = 197.1761 (100, [C₁₀H₂₁N₄]⁺ benötigt 197.1761).

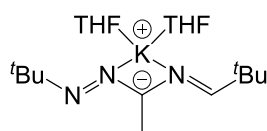
5.6.4.4. Oxidation mit Salpetersäure (HNO₃)

Eine Hdbmf-THF-Lösung (0.36 g, 1.80 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt. Nachdem 0.53 g Essigsäure (8.70 mmol, 4.90 eq) zugegeben waren wurde das Gemisch auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden dann 1.51 g konz. HNO₃ (24.00 mmol, 13.40 eq) langsam zu getropft. Dabei

färbte sich die gelbe Lösung tiefbraun. Nach 30 min wurden alle flüchtigen Komponenten durch Umkondensieren entfernt und der Rückstand in 5 mL Essigester aufgenommen. Die Lösung wurde dann in 500 mL Et₂O gegossen und bei 0 °C gelagert. Nach 7 d fielen erste farblose Nadeln aus. Die Eikristallstrukturanalyse ergab, dass es sich hierbei nicht um das gewünschte Produkt 2,3-Di-*tert*-butyl-5-methyltetrazoliumnitrat handelte.

5.6.5. Komplexierung von Hdbmf ^(neu)

5.6.5.1. [K(dbmf)] 4



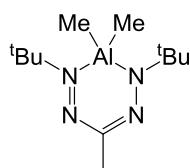
Zunächst wurden 3.75 g KH (93.7 mmol, 2.0 eq) bei 0 °C in 100 mL THF unter Rühren vorgelegt. Dann wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (9.28 g, 46.9 mmol, 1.0 eq) langsam zu getropft. Die Suspension wurde dann langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, orangene Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. [K(dbmf)] konnte als gelbes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 3.75 g (18.76 mmol, 40%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.10 (s, 18H, C4), 1.95 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 8.01 (s, C2), 29.96 (s, C4), 58.13 (s, C3), 148.41 (s, C1).

5.6.5.2. [Me₂Al(dbmf)] 5



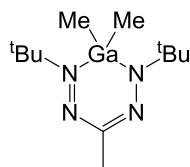
Bei 0 °C wurden 0.07 g TMA (1.0 mmol, 2.0 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Leichte Gasentwicklung setzte ein und die Lösung färbte sich intensiv rot. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die rote Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{dbmf})]$ wurde als orangenes Öl erhalten.

Ausbeute: 7.92 mg (0.04 mmol, 8%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -0.47 (s, 6H, AlMe), 1.26 (s, 18H, C4), 2.52 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -7.57 (bs, AlMe), 21.32 (s, C2), 29.48 (s, C4), 63.49 (s, C3), 142.95 (s, C1).

5.6.5.3. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ 6

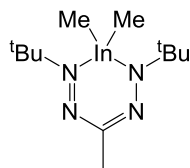


Bei 0 °C wurden 0.12 g TMG (1.0 mmol, 2.0 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.10 g, 0.5 mmol, 1.0 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Leichte Gasentwicklung setzte ein und die Lösung färbte sich intensiv rot. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die rote Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ wurde als orangenes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.01 g (0.05 mmol, 12%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -0.09 (s, 6H, GaMe), 1.23 (s, 18H, C4), 2.55 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -4.02 (bs, GaMe), 21.87 (s, C2), 29.31 (s, C4), 64.10 (s, C3), 140.28 (s, C1).

5.6.5.4. [Me₂In(dbmf)] 7

Bei 0 °C wurden 0.10 g TMI (0.61 mmol, 1.00 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.12 g, 0.61 mmol, 1.00 eq) zu getropft. Es kam zu leichter Gasentwicklung und die gelbe Lösung färbte sich intensiv rot. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT und anschließend weitere 16 h bei 80 °C gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die rote Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurde ein Isomerengemisch, bestehend aus der Zielverbindung und einem fünf-gliedrigen Epimer, erhalten, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte (6-Ring/5-Ring 43:57).

Ausbeute: 0.03 g (0.10 mmol, 16%).

Sechsring:

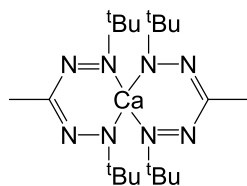
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -0.03 (s, 6H, InMe), 1.19 (s, 18H, C4), 2.61 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -4.66 (s, InMe), 18.94 (s, C2), 29.21 (s, C4), 63.63 (s, C3), 145.89 (s, C1).

Fünfring:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0.01 (s, 6H, InMe), 1.15 (s, 9H, C4), 1.29 (s, 9H, C4), 2.46 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -3.34 (InMe), 23.35 (s, C2), 28.55 (s, C4), 29.88 (s, C4), 59.61 (s, C3), 61.72 (s, C3), 138.71 (s, C1).

5.6.5.5. [Ca(dbmf)₂]

Bei 0 °C wurden 0.08 g Hdbmf in THF (0.4 mmol, 2.0 eq) vorgelegt. Daraufhin wurden 0.07 g Ca(hmds)₂ (0.2 mmol, 1.0 eq), in 10 mL THF gelöst, langsam zu getropft. Die Lösung wurde zunächst für 18 h bei RT und dann weitere 6 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, sodass ein gelber Rückstand im Kolben verblieb. Dieser wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der verbliebene gelbe Feststoff konnte als gewünschtes [Ca(dbmf)₂] identifiziert werden. Wie aus den NMR-Spektren hervorgeht wurde als Nebenprodukt der einfach substituierte Calciumkomplex [Ca(dbmf)(hmds)] erhalten. Eine Auftrennung der beiden Verbindungen konnte nicht gelingen. Die beiden Spezies liegen im Verhältnis [Ca(dbmf)₂] / [Ca(dbmf)(hmds)] 1:3.5 vor.

[Ca(dbmf)₂]:

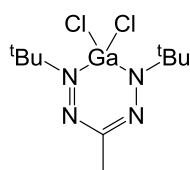
¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.68 (s, 36H, C4), 1.83 (s, 6H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 29.45 (s, C4).

[Ca(dbmf)(hmds)]:

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 0.03 (s, 18H, hmds), 1.13 (s, 18H, C4), 2.19 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 2.59 (s, HMDS), 11.03 (s, C2), 29.85 (s, C4).

5.6.5.6. [Cl₂Ga(dbmf)]

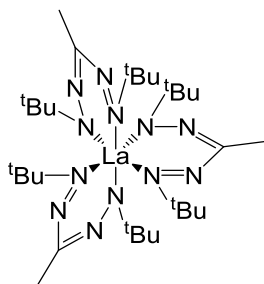
0.03 g Hdbmf in THF (0.15 mmol, 1.00 eq) wurden vorgelegt. 0.05 g NEt_3 (0.46 mmol, 3.00 eq) wurden dann langsam zu getropft und für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.13 g GaCl_3 (0.76 mmol, 5.00 eq), in 40 mL Toluol gelöst, zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein orangenes Öl zurückblieb. Bei 0 °C kristallisierte ein orangener Feststoff aus. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass es sich bei dem orangenen Feststoff neben leichten Verunreinigungen durch den freien Liganden Hdbmf um $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ handelt.

Ausbeute: 2.02 mg (0.01 mmol, 4%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.37 (s, 18H, C4), 2.27 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 22.22 (s, C2), 29.27 (s, C4), 67.74 (s, C3).

5.6.5.7. $[\text{La}(\text{dbmf})_3]$



Bei 0 °C wurden 0.06 g $\text{La}(\text{hmds})_3$ (0.10 mmol, 1.00 eq) in 40 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.06 g, 0.30 mmol, 3.00 eq) zu getropft. Die gelbe Lösung färbte sich nach kurzer Zeit intensiv orange. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten die Verbindungen $[\text{La}(\text{dbmf})_3]$ und $[(\text{hmds})\text{La}(\text{dbmf})_2]$ im Verhältnis 1.2:1 nachgewiesen werden.

[La(dbmf)₃]:

Ausbeute: 16.5% (0.01 g, 0.02 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.11 (s, 54H, C4), 2.35 (s, 9H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 31.23 (s, C4).

[(hmds)La(dbmf)₂]:

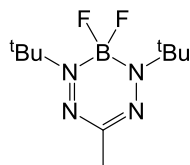
Ausbeute: 13.5% (0.01 g, 0.01 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 0.00 (bs, 9H, hmds), 0.01 (s, 9H, hmds), 1.60 (s, 36H, C4), 4.16 (s, 6H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 0.06 (s, hmds), 27.98 (s, C4).

5.6.6. Umsetzung von [K(dbmf)]^(neu)

5.6.6.1. [F₂B(dbmf)] 8

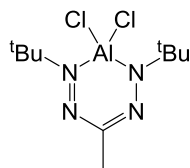


Bei 0 °C wurden 0.09 g BF₃(OEt₂) (0.62 mmol, 1.10 eq) in 10 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.13 g [K(dbmf)] (0.56 mmol, 1.00 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und das orangene Öl wurde in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL). Anschließend wurde das Filtrat im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. [F₂B(dbmf)] wurde als orangenes, viskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 5.51 mg (0.02 mmol, 4%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.45 (s, 18H, C4), 2.37 (s, 3H, C2).

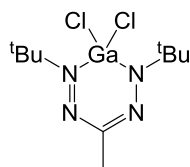
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 26.16 (s, C2), 29.02 (s, C4), 64.63 (s, C3).

5.6.6.2. [Cl₂Al(dbmf)] 9

Bei 0 °C wurden 0.08 g AlCl₃ (0.57 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.14 g [K(dbmf)] (0.57 mmol, 1.00 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Lösung orange. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. [Cl₂Al(dbmf)] konnte als gelbes Öl und mit leichten Verunreinigungen isoliert werden.

Ausbeute: 0.01 g (0.04 mmol, 7%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.37 (s, 18H, C4), 2.04 (s, 3H, C2).

5.6.6.3. [Cl₂Ga(dbmf)] 10

Bei 0 °C wurden 0.03 g GaCl₃ (0.18 mmol, 1.10 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.04 g [K(dbmf)] (0.16 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF gelöst zu getropft. Nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Farbe der Lösung orange. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Bei dem orangenen Rückstand handelte es sich um [Cl₂Ga(dbmf)].

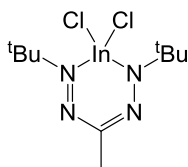
Ausbeute: 3.76 mg (0.01 mmol, 7%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.52 (s, 18H, C4), 2.46 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 22.06 (s, C2), 29.32 (s, C4), 68.15 (s, C3).

HRMS (LIFDI+, THF: m/z (%) = 336.0410 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{Ga}_1\text{N}_4+\text{H}]^+$ benötigt 336.0400).

5.6.6.4. $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ 11



Bei 0 °C wurden 0.07 g InCl_3 (0.30 mmol, 1.00 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.07 g $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (0.30 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF gelöst zu getropft. Nach wenigen Minuten färbt sich die gelbe Lösung orange. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei wurden zwei Komponenten erhalten die sich farblich unterschieden. Neben gelben kristallinen Nadeln, die durch Kristallstrukturanalyse als der erwartete Komplex $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$ identifiziert werden konnten, bildete sich ein roter Feststoff. Die NMR-Spektren deuten daraufhin, dass es sich bei letzteren um das 5-gliedrige *trans*-Isomer handelt (5-Ring/6-Ring 65:35).

Ausbeute: 17% (0.02 g, 0.05 mmol).

5-Ring:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.15 (s, 9H, C4), 1.30 (s, 9H, C4), 2.49 (s, 3 H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 28.49 (s, C4), 29.83 (s, C4).

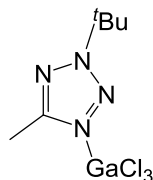
6-Ring:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.19 (s, 18H, C4), 2.64 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 27.38 (s, C2), 29.17 (s, C4) 106.94 (s, C3), 147.37 (s, C1).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 31.36%, H 5.53%, N 14.63%;
 gefunden C 34.97%, H 6.29%, N 14.31%.

5.6.6.5. 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl₃)-5-methyltetrazol 12



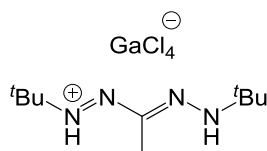
Bei 0 °C wurden 0.03 g GaCl₃ (0.18 mmol, 1.10 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.04 g [K(dbmf)] (0.16 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF gelöst zu getropft. Nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Lösung orange. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL). Das Filtrat wurde über 30 Tage auf 0 °C gekühlt, so dass 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl₃)-5-methyltetrazol als orangene Kristalle ausfiel.

Ausbeute: 4.52 mg (0.01 mmol, 9%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.00 (s, 9H, C4), 2.28 (s, 3H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 28.21 (s, C4), 31.37 (s, C2), 67.25 (s, C3), 162.53 (s, C1).

5.6.6.6. [GaCl₄][H₂dbmf] 13

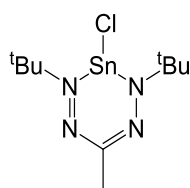


Bei 0 °C wurden 0.03 g GaCl₃ (0.18 mmol, 1.10 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.04 g [K(dbmf)] (0.16 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF gelöst zu getropft. Nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Lösung orange. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde

mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL). Das Filtrat wurde verworfen und der Filterkuchen erneut mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde in einen separaten Kolben überführt und im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein gelbes Öl zurückblieb. Das Öl wurde in Toluol aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Nach 7 Tagen kristallisierte $[\text{GaCl}_4][\text{H}_2(\text{dbmf})]$ als gelbe Nadeln aus.

Ausbeute: 2.63 mg (0.01 mmol, 4%).

5.6.6.7. $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ 14



Bei 0 °C wurden 0.12 g SnCl_2 (0.64 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.15 g Kdbmf (0.64 mmol, 1.00 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Nach wenigen Minuten färbte sich die gelbe Lösung intensiv orange und leichte Trübung setzte ein. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ konnte als orangenes Pulver mit einer Ausbeute von 64% erhalten werden.

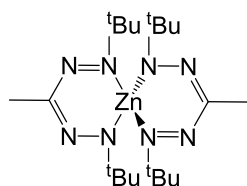
Ausbeute: 0.07 g (0.21 mmol, 33%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.18 (s, 18H, C4), 2.79 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 21.21 (s, C2), 30.35 (s, C4), 64.28 (s, C3).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 34.17%, H 6.02%, N 15.94%;

gefunden C 33.10%, H 6.24%, N 14.43%.

5.6.6.8. [Zn(dbmf)₂] 15

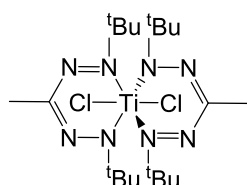
0.14 g [K(dbmf)] (0.61 mmol, 2.00 eq) wurden in 50 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 0.04 g ZnCl₂ (0.31 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, zu getropft. Die gelbe Lösung färbte sich sofort rot und wurde zunehmend trüber. Nach 16 h unter Rühren bei RT wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass [Zn(dbmf)₂] als roter Feststoff zurückblieb.

Ausbeute: 0.03 g (0.06 mmol, 18%).

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.24 (s, 36H, C4), 2.41 (s, 6H, C2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 23.78 (s, C2), 30.31 (s, C4), 63.96 (s, s, C3), 136.67 (s, C1).

HRMS (LIFDI⁺, THF: m/z (%) = 458,2831 (100, [C₂₀H₄₂N₈Zn₁+H]⁺ benötigt 458.2824).

5.6.6.9. [Cl₂Ti(dbmf)₂]

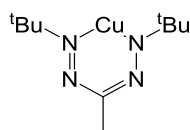
Bei -20 °C wurden 0.05 g [K(dbmf)] (0.21 mmol, 2.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 0.02 g TiCl₄ (0.11 mmol, 1.00 eq) langsam zu getropft. Dies führte zu starker Gasentwicklung, aber kaum Farbänderung. Nach 16 h unter Rühren bei RT hatte sich eine braune Suspension gebildet. Diese wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das braune Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein bräunlicher öliger Rückstand zurückblieb. Das

gewünschte Produkt konnte nicht vollständig rein erhalten werden. Dennoch lassen die Signale des ^1H -NMR-Spektrums eine Umsetzung erahnen.

Ausbeute: 0.01 g (0.02 mmol, 19%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.25 (s, 18H, C4), 2.66 (s, 3H, C2).

5.6.6.10. [Cu(dbmf)]



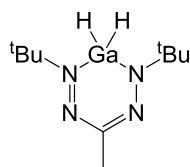
Bei 0 °C wurden 0.19 g $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (0.52 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.12 g $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (0.52 mmol, 1.00 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der bräunliche Rückstand wurde in Toluol aufgenommen. Die leicht gelbe Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Wie die NMR-Spektren zeigten, konnte das Produkt $[\text{Cu}(\text{dbmf})]$ nicht vollständig rein dargestellt werden. Dennoch konnten die produktspezifischen Signale eindeutig zugeordnet werden.

Ausbeute: 0.02 g (0.06 mmol, 11%).

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 1.73 (s, 18H, C4), 2.54 (s, 3H, C2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 10.86 (s, C2), 28.95 (s, C4).

5.6.7. Darstellung von $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ ^(neu)



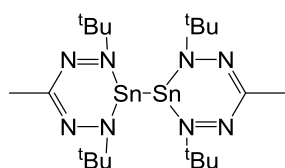
Bei -10 °C wurden 9.00 mg LAH (0.24 mmol, 4.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt. Dann wurden 0.02 g $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]$ (0.06 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF zu getropft. Das Reaktionsgemisch

wurde über Nacht auf RT erwärmt, was zu leichter Gasentwicklung führte. Nach 18 h hatte sich eine graue Suspension gebildet. Diese wurde unter vermindertem Ruck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat erneut unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Sublimation aufgereinigt. Hierzu wurde ein statisches Vakuum von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar an den Produktkolben, der mit einem Kühlfinger ausgestattet wurde, angelegt. Anschließend wurde die Temperatur auf 50 °C erhöht, so dass sich ein orangener Film am Kühlfinger abschied. Der Film bestand aus einem Produktgemisch $[\text{H}_2\text{Ga}(\text{dbmf})]/\text{Hdbmf}$ 23:77.

Ausbeute: 1% (1.61 mg, 0.006 mmol).

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = 1.25 (s, 18H, C4), 2.55 (s, 3H, C2), 4.28 (s, 2H, GaH_2).

5.6.8. Darstellung von $[\text{Sn}(\text{dbmf})]_2$ ^(neu)

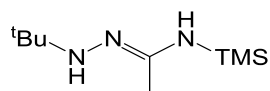


Bei 0 °C wurden 0.02 g C_8K (0.19 mmol, 2.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.03 g $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ (0.09 mmol, 1.00 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Die Lösung wurde unter Rückflusskühlung auf 60 °C erhitzt und für 4 h gerührt. Nach weiteren 16 h bei 40 °C hatte sich eine gelbe Suspension gebildet. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die NMR-Spektren zeigten deutlich, dass es zur Zersetzung des Zinnkomplexes $[\text{ClSn}(\text{dbmf})]$ und zur Bildung des protonierten Formazans Hdbmf gekommen war. Gleichzeitig wurden jedoch auch Signale mit abweichender Verschiebung detektiert, die auf das gewünschte Produkt $[\text{Sn}(\text{dbmf})]_2$ zutreffen könnten.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.30 (s, 18H, C4), 2.59 (s, 3H, C2).

5.7. Synthese und Komplexierung von 1-*tert*-Butyl-4-(trimethylsilyl)acetamidrazon H₂btaa ^(neu)

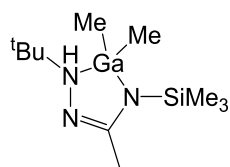
5.7.1. Darstellung von H₂btaa 17



Bei -30 °C wurden 5.00 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon-Hydrochlorid (30.18 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt. Es wurden 3.28 g TMSCl (30.18 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Anschließend wurden 3.05 g NEt₃ (30.18 mmol, 1.00 eq) langsam zugetropft. Dies führte zur Gelbfärbung der Lösung und weißer Feststoff fiel aus. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT gebracht und 24 h gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch erneut auf -30 °C gekühlt und mit weiteren 3.05 g NEt₃ (30.18 mmol, 1.00 eq) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 24 h bei RT gerührt. Nach destillativer Aufarbeitung (VIGREUX-Kolonnen, Sdp.: 52 °C) wurde H₂btaa als gelbes Öl erhalten. Aufgrund der hohen Hydrolyse-Empfindlichkeit war es nicht möglich das Produkt weiter aufzuarbeiten. Auch kernresonanzspektroskopische bzw. massenspektrometrische Messungen konnten nicht ohne Zersetzung durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde H₂btaa in THF *in situ* umgesetzt.

5.7.2. Komplexierung von H₂btaa

5.7.2.1. [Me₂Ga(Hbtaa)] 18



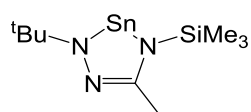
Bei 0 °C wurden 0.10 g TMG (0.83 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Tropfenweise wurden 0.17 g H₂btaa in THF (0.83 mmol, 1.00 eq) über 15 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 4 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, sodass ein gelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in Toluol

aufgenommen, filtriert und das Filtrat, bei -30 °C, 3 d gelagert. Auf diese Weise wurde [Me₂Ga(Hbtaa)] als gelber, blockartiger kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.17 g (0.57 mmol, 67%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -0.13 (s, 3H GaMe), 0.01 (s, 3H, GaMe), 0.22 (s, 9H, TMS), 1.03 (s, 9H, C4), 2.01 (s, 3H, C2), 3.74 (bs, 1H, N2).

5.7.2.2. [Sn(btaa)] 19



Bei 0 °C wurden 0.37 g Sn(HMDS)₂ (0.83 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt. Tropfenweise wurden 0.17 g H₂btaa in THF (0.83 mmol, 1.00 eq) über 15 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 4h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, sodass [Sn(btaa)] als weißer Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 8% (0.82 mmol, 0.11 g).

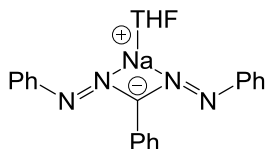
¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 0.40 (s, 9H, TMS), 1.43 (s, 9H, C4), 2.41 (s, 3H, C2).

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 319.0518 (100, [C₈H₂₁N₃Si₁Sn₁+H]⁺ benötigt 319.0527).

5.8. Triphenylformazan (Htpf) – Komplexierung

5.8.1. Komplexierung von Htpf

5.8.1.1. [Na(tpf)(THF)] 20



Es wurden 0.04 g NaH (1.55 mmol, 1.16 eq) bei 0 °C in 100 mL THF unter Rühren vorgelegt. Dann wurden 0.40 g Htpf (1.33 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, langsam zu getropft. Die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, violette Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen. [Na(tpf)(THF)] wurde als grüner, metallisch schimmernder Feststoff erhalten.

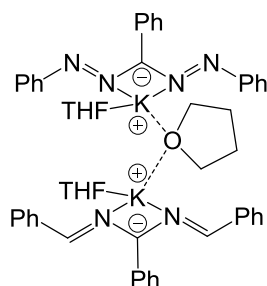
Ausbeute: 73% (0.50 g, 1.49 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 1.74-1.78 (m, 4H, THF), 3.58-3.62 (m, 4H, THF), 6.80-6.83 (m, 2H, NPh *p*-H), 7.16-7.19 (m, 5H, CPh *p*-H, NPh *m*-H), 7.28-7.32 (m, 8H, CPh *m*-H, NPh *o*-H, CPh *o*-H).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 25.11 (THF), 67.01 (THF), 119.19 (NPh *o*-CH), 121.41 (NPh *p*-CH), 125.05 (CPh *p*-CH), 126.62 (CPh *m*-CH), 128.23 (NPh *m*-CH), 130.81 (CPh *o*-CH), 136.27 (CPh *ipso*-CH), 156.24 (NPh *ipso*-C).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 70.03%, H 5.88%, N 14.20%;

gefunden C 65.07%, H 5.57%, N 13.26%.

5.8.1.2. [K(tpf)(THF)_{1.5}] 21

Es wurden 0.10 g KH (2.44 mmol, 1.16 eq) bei 0 °C in 100 mL THF unter Rühren vorgelegt. Dann wurden 0.63 g Htpf (2.10 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, langsam zu getropft. Die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, violette Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen. [K(tpf)(THF)_{1.5}] wurde als grüner, metallisch schimmernder Feststoff erhalten.

Ausbeute: 71% (0.50 g, 1.49 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 1.74-1.78 (m, 4H, THF), 3.58-3.63 (m, 4H, THF), 6.79-6.85 (m, 2H, NPh *p*-H), 7.15-7.20 (m, 5H, CPh *p*-H, NPh *m*-H), 7.28-7.33 (m, 8H, CPh *m*-H, NPh *o*-H, CPh *o*-H).

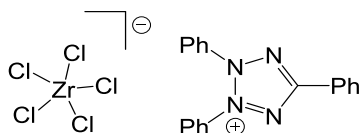
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, (CD₃)₂SO): δ (ppm) = 25.04 (THF), 66.93 (THF), 119.12 (NPh *o*-CH), 121.30 (NPh *p*-CH), 124.93 (CPh *p*-CH), 126.50 (CPh *m*-CH), 128.13 (NPh *m*-CH), 130.73 (CPh *o*-CH), 136.21 (CPh *ipso*-CH), 156.22 (NPh *ipso*-C).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 67.23%, H 6.09%, N 12.55%;

gefunden C 64.34%, H 5.08%, N 12.80%.

5.8.2. Umsetzung von $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$

5.8.2.1. $[\text{tpt}]^+[\text{ZrCl}_5(\text{THF})]^-$ 22



Bei 0 °C wurden 0.36 g $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ (0.95 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt. Zu der Lösung wurden langsam 0.39 g $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ (0.95 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, getropft. Die violette Ligand-Lösung färbte sich dabei sehr schnell rot. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde solange mit Toluol extrahiert (5 x 10 mL), bis die Waschlösung farblos war. $[\text{tpt}]^+[\text{ZrCl}_5(\text{THF})]^-$ wurde als rosafarbener Feststoff erhalten.

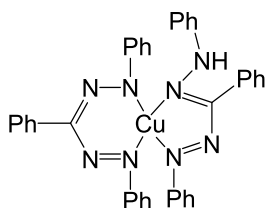
Ausbeute: 0.20 g (0.31 mmol, 33%).

^1H -NMR (300.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = 1.72-1.78 (m, 4H, THF), 3.57-3.62 (m, 4H, THF), 7.68-7.78 (m, 7H, CPh *p*-H, NPh *m*-H, NPh *p*-H), 7.79-7.81 (m, 2H, CPh *m*-H), 7.92-7.95 (m, 4H, NPh *o*-H), 8.32-8.36 (m, 2H, CPh *o*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = 25.06 (THF), 66.95 (THF), 126.44 (NPh *o*-CH), 127.22 (NPh *p*-CH), 130.14 (CPh *p*-CH), 130.26 (NPh *m*-CH), 132.99 (CPh *m*-CH), 133.52 (CPh *o*-CH), 134.06 (NPh *ipso*-C).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 43.17%, H 3.62%, N 8.76%;
gefunden C 31.67%, H 2.70%, N 6.00%.

5.8.2.2. $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]$ 16

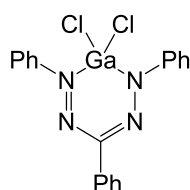


Bei 0 °C wurden 0.04 g $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6]$ (0.11 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Zu der Suspension wurden 0.04 g $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ (0.11 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, langsam getropft. Nachdem die Lösung 64 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der bräunliche Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und mehrfach mit Toluol extrahiert (8 x 10 mL). Das Lösungsmittel wurde erneut im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit wenigen Tropfen THF versetzt. Die Lösung wurde dann für 7 Tage auf 0 °C gekühlt, was dazu führte, dass $[\text{Cu}(\text{tpf})(\text{Htpf})]\cdot 2\text{THF}$ als dunkelgrüne Kristalle ausfiel.

Ausbeute: 11.53 mg (0.01 mmol, 13%).

^1H -NMR (300.1 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 7.23-8.14 (m, 30H, Ph H_{arom}), 8.99 (s, 1H, NH).

5.8.2.3. $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{tpf})]$



Bei 0 °C wurden 0.04 g GaCl_3 (0.20 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Zu der Lösung wurden langsam 0.08 g $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ (0.20 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, getropft. Die violette Ligand-Lösung färbte sich dabei blau. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der dunkelviolette Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und mehrfach mit Hexan gewaschen (8 x 10 mL). Der verbliebene Filterkuchen wurde dann in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde erneut mehrfach mit Toluol gewaschen (3 x 10 mL), sodass ein tiefblaues Filtrat erhalten wurde. Dieses wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, sodass der Galliumkomplex als violetter Rückstand erhalten wurde. $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{tpf})]$ erwies sich als höchst empfindlich gegenüber Hydrolyse, weshalb die NMR-Spektren neben dem gewünschten Hauptprodukt auch zahlreiche Verunreinigungen wie den freien Liganden Htpf zeigen.

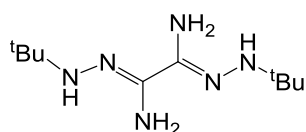
Ausbeute: 0.50 g (1.49 mmol, 73%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.89-6.94 (m, 4H, NPh *m*-H), 7.88-7.95 (m, 8H, CPh *m*-H, NPh *o*-H, CPh *o*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 121.73 (NPh *o*-CH), 129.90 (CPh *m*-CH), 130.07 (NPh *m*-CH).

5.9. Synthese und Komplexierung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-oxal-di-amidrazon (H_4boda) ^(neu)

5.9.1. Darstellung von H_4boda 23



88.80 g NaOH (2.22 mol, 6.00 eq) wurden in 420 mL H_2O gelöst und mit 420 mL Et_2O versetzt. Unter starkem Rühren wurden 138.32 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (1.11 mol, 3.00 eq) portionsweise zugegeben. Nach 30 min wurde das Reaktionsgemisch mit Et_2O extrahiert (3 x 20 mL). Die organische Phase wurde dann über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die Etherlösung wurde mit 2.02 g NEt_3 (0.02 mol, 0.05 eq) versetzt. In einem separaten Kolben wurden 19.30 g Dicyan (0.37 mol, 1.00 eq) bei -196°C einkondensiert und anschließend durch langsames Auftauen in die Hydrazinlösung eingeleitet, was zu einer rötlich braunen Färbung des Reaktionsgemischs führte. Danach wurde die Lösung noch 16 h bei RT gerührt. Der DEE wurde umkondensiert und die verbliebene wässrige Phase wurde mehrfach mit Chloroform extrahiert (3 x 50 mL). Die Chloroformphase wurde dann über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mehrfach mit Pentan gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Bei dem verbliebenen hellbraunen Filterkuchen handelte es sich um das gewünschte Produkt H_4boda .

Ausbeute: 80% (68.46 g, 0.30 mol).

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.12 (s, 18H, C_4/C_4'), 3.77 (s, 4H, N_3/N_3'), 4.33 (s, 2H, N_1/N_1').

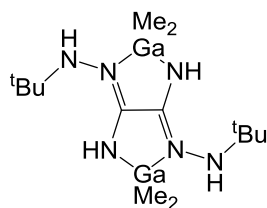
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 28.36 (s, C_4/C_4'), 54.30 (s, C_3/C_3'), 120.07 (s, C_2/C_2').

HRMS (LIFDI+, THF: m/z (%) = 229.2135 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_6+\text{H}]^+$ benötigt 229.2141).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 52.60%, H 10.59%, N 36.80%;
 gefunden C 50.32%, H 8.95%, N 35.60%.

5.9.2. Komplexierung von H₄boda

5.9.2.1. [(Me₂Ga)₂(H₂boda)] 25



Bei -30 °C wurden 0.19 g H₄boda (0.83 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Nachdem der Ligand sich vollständig gelöst hatte, wurden 0.19 g TMG (1.66 mmol, 2.00 eq) in 10 mL Toluol tropfenweise sehr langsam zu der leicht gelben Lösung gegeben, wodurch Gasentwicklung einsetzte. Die Lösung wurde langsam über Nacht auf RT erwärmt. Nach weiteren 16 h bei RT, hatte sich eine leicht trübe, farblose Lösung gebildet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der weiß gelbliche Rückstand wurde mehrfach mit Pentan extrahiert (3 x 10 mL). Anschließend wurde der Feststoff in wenig CH₃CN aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Der verbliebene weiße Rückstand konnte als [(Me₂Ga)₂(H₂boda)] identifiziert werden.

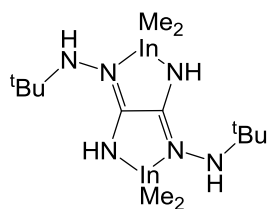
Ausbeute: 35% (0.12 g, 0.29 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -0.35 (s, 3H, GaMe), -0.27 (s, 6H, GaMe), -0.20 (s, 3H, GaMe), 1.10 (s, 9H, C4), 1.11 (s, 9H, C4'), 2.84 (s, 1H, N3), 2.86 (s, 1H, N3'), 6.42 (s, 1H, N1), 6.59 (s, 1H, N1').

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -7.16 (bs, GaMe), 28.39 (s, C4), 28.46 (s, C4'), 54.27 (s, C3), 54.31 (s, C3'), 167.50 (s, C2), 168.06 (s, C2').

HRMS (LIFDI+, THF: m/z (%) = 424.1339 (100, [C₁₄H₃₄Ga₂N₆+H]⁺ benötigt 424.1357).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 39.48%, H 8.05%, N 19.73%;
 gefunden C 34.57%, H 7.14%, N 14.35%.

5.9.2.2. [(Me₂In)₂(H₂boda)] 26

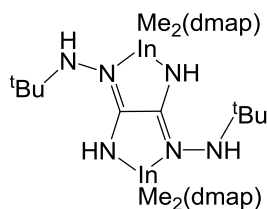
Bei -30 °C wurden 0.13 g H₄boda (0.57 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Nachdem der Ligand sich vollständig gelöst hatte, wurden 0.18 g TMI (1.14 mmol, 2.00 eq), in 10 mL Toluol gelöst, tropfenweise sehr langsam zu der orangenen Lösung gegeben, wodurch Gasentwicklung einsetzte. Die Lösung wurde langsam über Nacht auf RT erwärmt. Nach weiteren 16 h bei RT, hatte sich eine leicht trübe, farblose Lösung gebildet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der weiß gelbliche Rückstand wurde mehrfach mit Pentan extrahiert (3 x 10 mL). Anschließend wurde der Feststoff in wenig CH₃CN aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Der verbliebene weiße Rückstand konnte als [(Me₂In)₂(H₂boda)] identifiziert werden.

Ausbeute: 33% (0.10 g, 0.19 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.52 (s, 3H, InMe), -0.45 (s, 6H, InMe), -0.38 (s, 3H, InMe), 0.94 (s, 18H, C4/C4'), 2.79 (s, 2H, N3/N3'), 6.22 (s, 1H, N1), 6.41 (s, 1H, N1').

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -7.75 (bs, InMe), 27.53 (s, C4), 27.62 (s, C4'), 53.42 (s, C3), 54.31 (s, C3'), 166.49 (s, C2), 167.07 (s, C2').

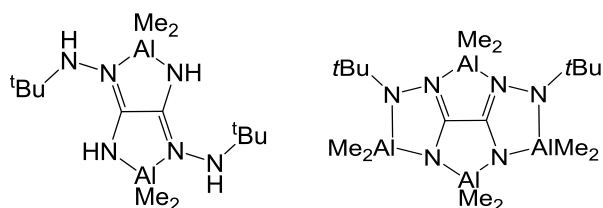
Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 32.58%, H 6.64%, N 16.28%;
gefunden C 32.35%, H 6.40%, N 16.36%.

5.9.2.3. [(Me₂In)₂(H₂boda)(dmap)₂] 26-(dmap)₂

0.05 g $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ (0.10 mmol, 1.00 eq) wurden mit 0.02 g DMAP (0.20 mmol, 2.00 eq) versetzt, in 10 mL Toluol aufgenommen und für 10 min Ultraschall ausgesetzt. Das Gemisch wurde anschließend mehrere Tage bei 0 °C gelagert, sodass $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})(\text{dmap})_2]$ auskristallisierte.

Ausbeute: 92% (0.15 g, 0.23 mmol).

5.9.2.4. $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{H}_2\text{boda})] + [(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{boda})]$ 27



Bei -30 °C wurden 0.19 g H_4boda (0.83 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Nachdem der Ligand sich vollständig gelöst hatte, wurden 0.12 g TMA (1.66 mmol, 2.00 eq) in 10 mL Toluol tropfenweise sehr langsam zu der orangefarbenen Lösung gegeben, wodurch Gasentwicklung einsetzte. Die Lösung wurde langsam über Nacht auf RT erwärmt. Nach weiteren 16 h bei RT, hatte sich eine leicht trübe, orangene Lösung gebildet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der weiß bräunliche Rückstand wurde mehrfach mit Pentan extrahiert (3 x 10 mL). Anschließend wurde der Feststoff in wenig CH_3CN aufgenommen. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis der Rückstand nahezu farblos war. Der erwartete Komplex $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ konnte nicht selektiv dargestellt werden. Stattdessen hatte sich neben $[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ auch der tetranukleare Komplex $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{boda})]$ gebildet. Letzterer konnte durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0 °C aus dem Produktgemisch in sehr geringen Mengen auskristallisiert werden.

Ausbeute: 35% (0.12 g, 0.29 mmol).

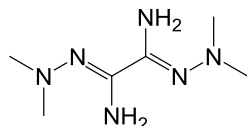
$[(\text{Me}_2\text{Al})_2(\text{H}_2\text{boda})]$:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -0.71 - -0.55 (m, 12H, AlMe), 1.25 (s, 9H, C4), 1.27 (s, 9H, C4'), 3.72 - 3.78 (m, 2H, N3/N3'), 4.10 - 4.22 (m, 2H, N1/N1').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -14.20 (s, AlMe), -12.53 (s, AlMe) 27.04 (s, C4), 27.12 (s, C4'), 69.11 (s, C3), 69.16 (s, C3').

5.10. Synthese und Komplexierung von *N,N'*-Tetramethyl-oxal-di-amidrazon (**H₄moda**) (bekannt, Ref. [174])

5.10.1. Darstellung von **H₄moda 28** (neu)



Es wurden 13.70 mL 1,1-Di-methylhydrazin (45.00 mmol, 4.00 eq) in 200 mL THF vorgelegt. Zu der Hydrazinlösung wurden 0.06 g NEt_3 (0.56 mmol, 0.05 eq) gegeben. In einem separaten Kolben wurden 0.59 g Dicyan (11.25 mmol, 1.00 eq) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ einkondensiert und anschließend durch langsames Auftauen in die Hydrazinlösung eingeleitet. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 24 h wurde **H₄moda** als weisse kristalline Nadeln erhalten.

Ausbeute: 0.13 g (0.75 mol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.44 (s, 12H, C3/C3'), 5.50 (s, 4H, N3/N3').

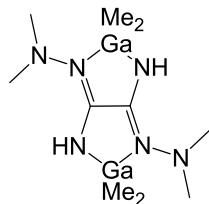
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 46.50 (C3/C3'), 150.80 (C2/C2').

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 172.1438 (100, $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_6+\text{H}]^+$ benötigt 172.1436).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3354 m, 3214 m, 3185 m, 2980 w, 2949 s, 2892 w, 2857 s, 2848 s, 2816 s, 2779 w, 2768 m, 1589 vs, 1466 s, 1452 m, 1432 s, 1394 w, 1278 m, 1225 w, 1202 m, 1164 m, 1096 w, 1017 m, 960 vs, 855 m, 736 w, 681 m, 614 w, 503 m, 427 vs.

5.10.2. Komplexierung von H₄moda^(neu)

5.10.2.1. [(Me₂Ga)₂(H₂moda)] 30



Bei 0 °C wurden 1.05 g H₄moda (6.10 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 1.40 g TMG (12.20 mmol, 2.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich, unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung, eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT hatte sich eine leicht trübe farblose Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Feinvakuum befreit. Der bräunliche Rückstand wurde in CH₃CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. [(Me₂Ga)₂(H₂moda)] fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

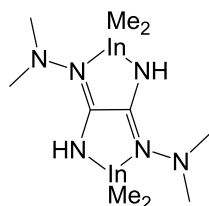
Ausbeute: 0.31 g (0.85 mmol, 14%).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -0.06 (s, 3H, Ga2Me), -0.05 (m, 6H, Ga2Me), -0.03 (s, 3H, Ga2Me), 2.17 - 2.20 (bs, 12H, C3/C3'), 5.52 (s, 1H, N3), 5.76 (s, 1H, N3).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -4.30 (s, Ga2Me), 46.96 (s, C3/C3'), 159.62 (s, C2/C2').

HRMS (LIFDI+, THF: m/z (%) = 368.0808 (100, [C₁₀H₂₆Ga₂N₆+H]⁺ benötigt 368.0731).

5.10.2.2. [(Me₂In)₂(moda)] 31



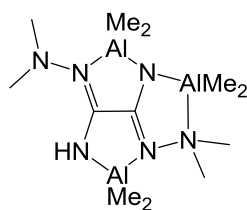
Bei 0 °C wurden 0.36 g H₄moda (2.10 mmol, 1.00 eq) in 60 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 0.67 g TMI (4.20 mmol, 2.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich, unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung, eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT hatte sich eine leicht trübe farblose Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Feinvakuum befreit. Der bräunliche Rückstand wurde in CH₃CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. [(Me₂In)]₂(H₂moda)] fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

Ausbeute: 0.26 g (0.57 mmol, 27%).

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.74 (s, 12H, In2Me), 2.58 (s, 12H, C3/C3'), 5.81 (bs, 2H, N3/N3').

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -15.34 (s, In2Me), 47.21 (s, C3/C3'), 147.83 (s, C2/C2').

5.10.2.3. [(Me₂Al)₃(Hmoda)] 32



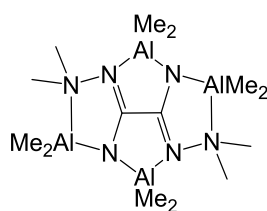
Bei 0 °C wurden 0.15 g H₄moda (0.84 mmol, 1.00 eq) in 50 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 0.07 g TMA (1.01 mmol, 5.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT, hatte sich eine leicht bräunliche Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 2 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, der bräunliche Rückstand in CH₃CN aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt.

$[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\text{Hmoda})]$ fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

Ausbeute: 0.03 g (0.09 mmol, 11%).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -0.40 (s, 6H, Al1Me), -0.39 (s, 12H, Al2Me), 2.19 (s, 12H, C3/C3'), 5.46 (s, 1H, N3).

5.10.2.4. $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ 33



Bei 0 °C wurden 0.15 g H_4moda (0.84 mmol, 1.00 eq) in 50 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 0.30 g TMA (4.21 mmol, 5.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT, hatte sich eine leicht bräunliche Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 2 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, der bräunliche Rückstand in CH_3CN aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH_3CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

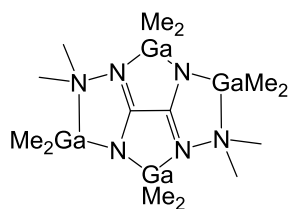
Ausbeute: 0.24 g (0.61 mmol, 72%).

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = -0.80 (s, 12H, Al1Me), -0.79 (s, 12H, Al2Me), 2.73 (s, 12H, C3/C3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{THF}-d_8$): δ (ppm) = -10.19 (m, Al1Me), -8.08 (m, Al2Me), 50.00 (C3/C3'), 165.22 (C2/C2').

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 42.42%, H 9.15%, N 21.20%;

gefunden C 41.92%, H 8.93%, N 21.27%.

5.10.2.5. [(Me₂Ga)₄(moda)] 34

Bei 0 °C wurden 1.05 g H₄moda (6.10 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 4.20 g TMG (36.60 mmol, 6.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich, unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung, eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT hatte sich eine leicht trübe farblose Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Feinvakuum befreit. Der bräunliche Rückstand wurde in CH₃CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. [(Me₂Ga)₄(moda)] fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

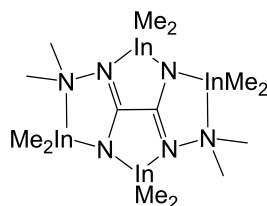
Ausbeute: 2.68 g, (4.76 mmol, 78%).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -0.39 (m, 12H, Ga1Me), -0.32 (m, 12H, Ga2Me), 2.68 (s, 12H, C3/C3').

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -7.09 (s, Ga1Me), -4.87 (s, Ga2Me) 51.03 (s, C3/C3'), 161.56 (s, C2/C2').

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 29.64%, H 6.40%, N 14.81%;

gefunden C 29.42%, H 6.34%, N 15.98%.

5.10.2.6. [(Me₂In)₄(moda)] 35

Bei 0 °C wurden 0.36 g H₄moda (2.10 mmol, 1.00 eq) in 60 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 1.68 g TMI (10.49 mmol, 5.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich, unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung, eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT hatte sich eine leicht trübe farblose Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Feinvakuum befreit. Der bräunliche Rückstand wurde in CH₃CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. [(Me₂In)₄(moda)] fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch weiteres Abkühlen auf 0 °C für mehrere Tage konnte die Ausbeute noch erhöht werden.

Ausbeute: 75% (1.18 g, 1.58 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = -0.37 - -0.33 (m, 24H, In1Me/In2Me), 2.49-2.50 (m, 12H, C3/C3').

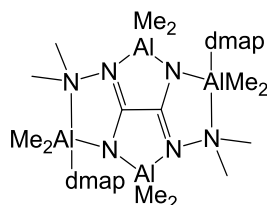
¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = -7.05 (m, In1Me/In2Me), 51.46 (s, C3/C3'), 165.22 (s, C2/C2').

HRMS (LIFDI+, CH₃CN: m/z (%) = 732.8941 (100, [C₁₃H₃₃In₄N₆+H]⁺ benötigt 732.8922).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 22.49%, H 4.85%, N 11.24%;

gefunden C 22.37%, H 5.22%, N 11.30%.

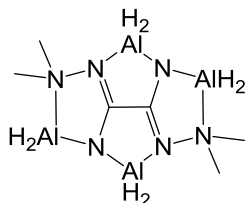
5.10.2.7. [(Me₂Al)₄(moda)(dmap)₂] 33-(dmap)₂



0.10 g [(Me₂Al)₄(moda)] (0.25 mmol, 1.00 eq) wurden mit 0.06 g DMAP (0.50 mmol, 2.00 eq) versetzt, in 10 mL Toluol aufgenommen und für 10 min Ultraschall ausgesetzt. Das Gemisch wurde anschließend solange unter vermindertem Druck von Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Daraufhin wurde die Lösung auf 40 °C erhitzt und dann langsam im

Ölbad auf RT abgekühlt. $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})(\text{dmap})_2]$ fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus, welcher kristallographisch analysiert werden konnte.

5.10.2.8. $[(\text{H}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ 36

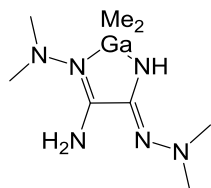


0.13 g (3.49 mmol, 5.00 eq) LiAlH_4 wurden in 30 mL Et_2O gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise mit 0.33 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ (3.49 mmol, 5.00 eq) versetzt. Die farblose Suspension wurde unter Rühren langsam auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis die Gasentwicklung (H_2) beendet war. Anschließend wurde die farblose Suspension wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und portionsweise mit 0.12 g H_4moda (0.70 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die farblose Suspension wurde anschließend im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen, filtriert und der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Der verbleibende Feststoff wurde in 20 mL CH_3CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH_3CN extrahiert (3 x 10 mL). Nach Einengen des Lösungsmittelvolumens bis erster weißer Feststoff ausfiel, wurde die Lösung auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend langsam auf RT abgekühlt. Anschließend wurde die leicht trübe farblose Lösung für mehrere Tage bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, so dass kleine farblose Nadeln des gewünschten Produkts $[(\text{H}_2\text{Al})_4(\text{moda})]$ ausfielen.

Ausbeute: 13.92 mg (0.05 mmol, 7%).

^1H -NMR ($\text{THF}-d_8$, 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 2.51$ (s, 12H, C3/C3'), 2.68 (s, 8H, Al1H).

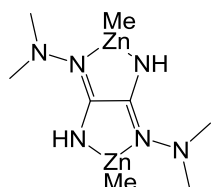
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{THF}-d_8$, 300.1 MHz, 300 K): $\delta/\text{ppm} = 51.46$ (s, C3/C3').

5.10.2.9. [(Me₂Ga)(H₃moda)] 37

Bei 0 °C wurden 0.10 g H₄moda (0.58 mmol, 1.00 eq) in 80 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 0.07 g TMG (0.58 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft, wodurch sich, unter Erwärmung und heftiger Gasentwicklung, eine klare Lösung bildete. Nach 16 h bei RT hatte sich eine leicht trübe farblose Lösung gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im Feinvakuum befreit. Der bräunliche Rückstand wurde in CH₃CN aufgenommen und erneut filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit CH₃CN extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat unter vermindertem Druck solange vom Lösungsmittel befreit, bis erster weißer Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt und dann langsam im Ölbad auf RT abgekühlt. [(Me₂Ga)(H₃moda)] fiel als farbloser kristalliner Feststoff aus. Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich neben dem gewünschten Produkt weitere unterschiedlich substituierte *N,N'*-Tetra-methyl-oxal-diamidrazon-Komplex-Derivate gebildet hatten, die nicht abgetrennt werden konnten.

Ausbeute: 0.13 g (0.51 mmol, 4%).

HRMS (LIFDI+, THF: *m/z* (%) = 270.1158 (100, [C₈H₂₁Ga₁N₆+H]⁺ benötigt 270.1084).

5.10.2.10. [(MeZn)₂(H₂moda)] 38

Bei 0 °C wurden 0.33 g H₄moda (1.90 mmol, 1.00 eq) in 60 mL Toluol vorgelegt. Dann wurden 0.37 g ZnMe₂ (3.89 mmol, 2.05 eq) in 10 mL Toluol zur Suspension getropft. Nach Zugabe weniger Tropfen beginnt weißer Feststoff auszufallen. Nach 16 h bei RT hatte sich eine weiße Suspension gebildet. Die Lösung wurde weitere 16 h bei 40 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat

wurde verworfen, der Filterkuchen wurde in Chloroform gelöst und in einem separaten Kolben im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. $[(\text{MeZn})_2(\text{H}_2\text{moda})]$ wurde als weißer, pulveriger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 22% (0.15 g, 0.42 mmol).

^1H -NMR (300.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = -1.10 - -0.89 (m, 6H, Zn_2Me), 2.33 (s, 12H, C3/C3'), 5.15 (s, 1H, N3), 5.32 (s, 1H, N3').

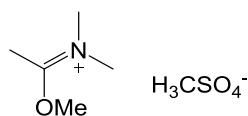
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = -12.37 (s, Zn_3Me), 47.00 (s, C3/C3'), 162.24 (s, C2/C2').

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 29.03%, H 6.09%, N 25.39%;
gefunden C 27.81%, H 5.30%, N 28.64%.

5.11. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-(*N,N*-di-methyl-amino)formazan (Hdbdmaf) – Synthese und Komplexierung ^(neu)

5.11.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

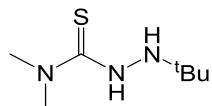
5.11.1.1. *N,N*-di-methylacetamid-di-methylsulfat-Komplex ^(bekannt, Ref. [200])



In einem 50-mL-Kolben wurden 4.69 g Dimethylsulfat (53.78 mmol, 1.00 eq) und 6.78 g *N,N*-Dimethylacetamid (53.78 mmol, 1.00 eq) vorgelegt. Das Gemisch wurde unter Rühren 3 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und das Reaktionsgemisch wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Der filtrierte Feststoff wurde dann weitere zweimal mit 10 mL Et_2O gewaschen. Die Waschphase wurde abpipettiert und letzte Lösungsmittelsuren wurden im Feinvakuum entfernt. Der Komplex wurde als farbloses Öl erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.68 (s, 3H, *NMe*), 3.35 (s, 3H, *NMe*), 3.52 (s, 3H, *C(Me)*), 3.67 (s, 3H, *C(OMe)*), 4.33 (s, 3H, *S(OMe)*).

5.11.1.2. 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid **39** (neu)



Bei 0 °C wurden 6.93 g Di-methylthiocarbamoylchlorid (32.53 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt. Dann wurde eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (130.12 mmol, 4.00 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei RT gerührt, wodurch weißer Feststoff ausfiel. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 3 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Nachdem die Temperatur auf RT abgekühlt war, wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat durch Umkondensieren von allen flüchtigen Komponenten befreit. Dann wurde der weißlich-gelbe Rückstand mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL), so dass ein vollständig weißer Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde im Feinvakuum getrocknet.

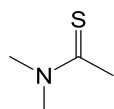
Ausbeute: 60% (4.12 g, 19.52 mmol).

^1H -NMR (300.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = 1.03 (s, 9H, C4), 3.15 (s, 6H, C2), 5.78 (s, 1H, N1), 8.57 (s, 1H, N2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ (ppm) = 27.15 (s, C4), 40.04 (s, C2), 54.60 (s, C3), 182.51 (s, C1).

HRMS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 176.1216 (100, $[\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}_1+\text{H}]^+$ benötigt 176.1221).

5.11.1.3. *N,N*-Dimethylthioacetamide (bekannt, Ref. [201])



0.51 g H_2O (28.31 mmol, 1.00 eq) wurden unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung aus 5.00 g PSCl_3 (29.50 mmol, 1.04 eq) und 5.97 g NEt_3 (59.11 mmol, 2.09 eq), in 12 mL Chloroform, gegeben. Nach wenigen Minuten erhitzte sich die Lösung so stark, dass es zum Siedeverzug kam. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt hatte, wurde ein ^{31}P -NMR-

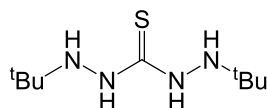
Spektrum aufgenommen. Das Signal bei 43 ppm bestätigte die Bildung des Anions Cl_2POS^- . 2.53 g *N,N*-Dimethylacetamid (29.00 mmol, 1.02 eq) wurde dem Reaktionsgemisch zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde solange unter Rückflusskühlung refluxiert, bis die Thionierungsreaktion vollständig abgelaufen war. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR überwacht. Dabei verschwand das Signal des Anions Cl_2POS^- bei 43 ppm langsam und ein Signal bei -6 ppm zeigte die Bildung des Dichlorophosphatanions. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL H_2O verdünnt. Das Gemisch wurde mit 50 mL CHCl_3 extrahiert und die organische Phase wurde dann über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das gewünscht Produkt konnte aus Hexan auskristallisiert werden.

Ausbeute: 55% (1.60 g, 15.57 mmol).

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.15 (s, 3H, C2), 2.22 (s, 3H, C2), 3.01 (s, 3H, C(Me)).

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 104.0528 (100, $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_1\text{S}_1+\text{H}]^+$ benötigt 104.0534).

5.11.1.4. 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion 40 ^(neu)



Bei RT wurden zu einer wässrigen KOH-Lösung (0.20 mol einer 25% w/w Lösung) unter Rühren 12.46 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (0.10 mol, 2.00 eq) gegeben. In einem separaten Zweihalskolben (250 mL) mit integriertem Rückflusskühler wurden 3.81 g CS_2 (0.05 mol, 1.00 eq) vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde nun die Hydrazinlösung langsam zugetropft. Dies führte zur Bildung eines weißen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und mehrfach mit H_2O gewaschen (3 x 20 mL). Anschließend wurde der weiße Feststoff im Feinvakuum getrocknet, sodass 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion als weißes Pulver erhalten wurde.

Ausbeute: 69% (7.53 g, 34.50 mmol).

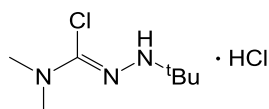
^1H -NMR (300.1 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 1.08 (s, 18H, C4), 3.79 (bs, 4H, N1, N2, N3, N4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 26.42 (s, C4).

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 219.1638 (100, $[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_1+\text{H}]^+$ benötigt 219.1643).

5.11.1.5. *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid

41 (neu)



Bei 0 °C wurde zu einer Suspension aus 2.60 g Di-chloromethylen-dimethyliminiumchlorid (16.00 mmol, 1.00 eq) in 110 mL THF langsam eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (1.50 g, 17.00 mmol, 1.05 eq) getropft, worauf sich eine leichte Gelbfärbung einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde weitere 3 h unter Rückflusskühlung gekocht. Daraufhin wurde der Niederschlag abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Der Filterkuchen wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, so dass *N,N*-Dimethylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid Hydrochlorid als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: (1.59 g, 7.43 mmol, 46%).

^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.49 (s, 9 H, C4), 3.11 (s, 6 H, C2), 10.74 (s, 1 H, N2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 25.5 (C4), 40.6 (C2), 62.6 (C3), 82.7 (C1).

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 142.1338 (100, $[\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3]^+$ benötigt 142.1339).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 39.26%, H 8.00%, N 19.62%, Cl 33.11%;

gefunden C 38.54%, H 8.17%, N 19.46%, Cl 33.83%.

5.11.1.6. $\text{Li}[\text{N}_2\text{H}_2(\text{tBu})]$

Es wurden 1.58 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (12.64 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt. Bei RT wurde unter heftigem Rühren 1.28 g NEt_3 (12.64 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (1.58 g, 12.64 mmol, 1.00 eq) wurde bei -30 °C vorgelegt. Dann wurde eine 2.5 M BuLi-Lösung in Hexan (15.17 mmol, 1.20 eq,) zugetropft,

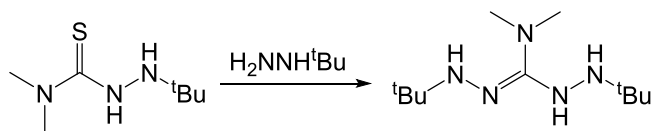
was Gasentwicklung zur Folge hatte. Die Reaktionslösung wurde unter weiterer Gasentwicklung langsam auf RT erwärmt und weitere 2 Tage gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der weißlich-gelbe Rückstand mit Et₂O unterschichtet. Die Suspension wurde filtriert und der weiße Filterkuchen wurde mehrfach mit Et₂O extrahiert (3 x 10 mL). Da der erhaltene weiße Feststoff in jeglichem Lösungsmittel ungelöst blieb, konnte das Produkt ausschließlich elementaranalytisch untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen leichte Abweichungen von den Idealwerten, welche vermutlich auf die Bildung von verschiedenen substituierten Hydrazinderivaten zurückgehen.

Ausbeute: 36% (0.43 g, 4.55 mmol).

Elementaranalyse (C, H, N): berechnet C 51.06%, H 11.78%, N 29.77%;
gefunden C 60.33%, H 13.40%, N 31.14%.

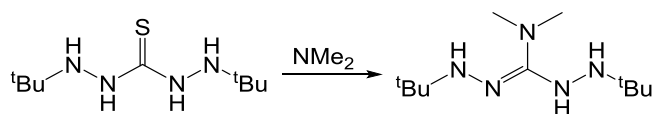
5.11.2. Synthesestrategien für 1,5-Di-*tert*-butyl-3-(*N,N*-dimethylamino)hydrazidin ^(neu)

5.11.2.1. Ausgehend von 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid



Eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.78 g, 6.28 mmol, 1.10 eq) wurde bei 0 °C in einen Kolben überführt, in dem 1.21 g 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid (5.71 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei RT und dann weitere 6 h unter Rückflusskühlung bei 70 °C gerührt. Die THF-Phase wurde dann im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit und in 100 mL Toluol aufgenommen. Die leicht gelbe Lösung wurde filtriert und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Bei dem erhaltenen weißen Feststoff handelte es sich ausschließlich um das Edukt 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid.

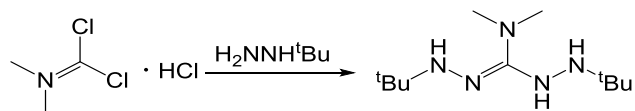
5.11.2.2. Ausgehend von 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion



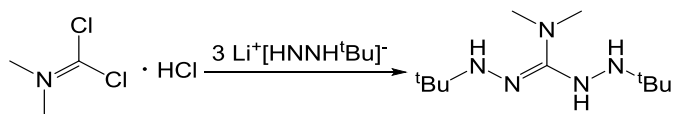
Bei 0 °C wurden 2.00 g 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion (9.17 mmol, 1.00 eq) in einem 2-Halskolben mit integrierten Rückflusskühler und Druckausgleich vorgelegt. Das Substrat wurde dann in 30 mL THF angelöst und es wurde ein Gaseinleitungsrohr so installiert, dass das Gaseintrittsstelle unter dem Lösungsmittelpiegel lag. Dann wurde unter starkem Rühren, über 6 h, Dimethylamin durch die Reaktionslösung geleitet, wodurch sich die Suspension orange färbte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der ölige Rückstand wurde in 100 mL Toluol aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wurde dann im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, sodass ein gelber Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde jedoch als Edukt 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion identifiziert.

5.11.2.3. Ausgehend von Di-chloromethylen-di-methyliminiumchlorid

Synthesestrategie (1):



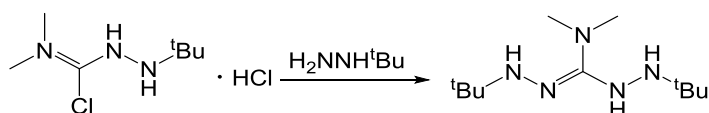
In einem Kolben wurden 5.00 g Di-chloromethylen-di-methyliminiumchlorid (30.78 mmol, 1.00 eq) in 50 mL Toluol bei 0 °C vorgelegt. Zu der Lösung wurden zunächst 9.34 g NEt₃ (82.34 mmol, 3.00 eq) und gleich darauf eine Hydrazin-THF-Lösung (7.36 g, 64.64 mmol, 2.10 eq) gegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten umkondensiert, sodass ein orangener Sumpf im Reaktionskolben verblieb. Dieser wurde in Pentan aufgenommen und filtriert. Sowohl Filterkuchen, als auch Filtrat enthielten eine Vielzahl unerwünschter Nebenprodukte.

Synthesestrategie (2):

Bei 0 °C wurden 0.20 g Di-chloromethylen-di-methyliminiumchlorid (0.95 mmol, 1.00 eq) und 0.27 g Li[NH₂NH(^tBu)] (2.84 mmol, 3.00 eq) vorgelegt. Dann wurden 60 mL TMEDA zugegeben, wodurch sich unter heftiger Gasentwicklung eine gelbe Lösung bildete. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Nach 32 h wurden alle flüchtigen Komponenten durch Umkondensation entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel der gelben Lösung im Feinvakuum entfernt, sodass ein dünner gelber Film erhalten wurde. Das gewünschte Produkt konnte lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren zeigen deutlich, dass 1,5-Di-*tert*-butyl-3-(*N,N*-dimethylamino)hydrazidin nicht in reiner Form synthetisiert wurde.

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 230.2341 (100, [C₁₁H₂₈N₅+H]⁺ benötigt 230.2345).

5.11.2.4. Ausgehend von *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid



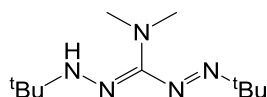
Es wurden 0.40 g *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid (1.87 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0° C gekühlt. Nun wurde über 30 min eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.49 g, 5.61 mmol, 3.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Nach weiterem Rühren für 12 h bei RT, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die orangene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, wodurch 1,5-Di-*tert*-butyl-3-(*N,N*-di-methylamino)hydrazidin in sehr geringer Ausbeute und Reinheit als orangenes, hochviskoses Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 1% (4.59 mg, 0.02 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.20 (s, 18H, C4), 2.95 (s, 6H, C2), 5.49 (s, 2H, N2, N4), 9.31 (s, 1H, N1).

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 230.2341 (100, $[\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_5+\text{H}]^+$ benötigt 230.2345).

5.11.3. Versuch der Darstellung von Hdbmaf

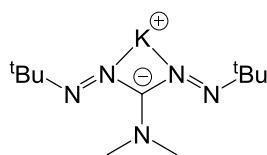


Es wurden 4.00 mg 1,5-Di-*tert*-butyl-3-(*N,N*-di-methylamino)hydrazidin (0.02 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Dazu wurde eine Pufferlösung (NaOH/ CH_3COONa) gegeben sodass sich ein pH-Wert von 10-12 einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde dann im Feinvakuum entfernt. Zurück bleibt ein rotes Öl, das NMR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 228.2184 (100, $[\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_5+\text{H}]^+$ benötigt 228.2189).

5.11.4. Versuch der Komplexierung von Hdbmaf ^(neu)

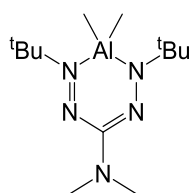
5.11.4.1. $[\text{K}(\text{dbmaf})]$



Es wurden 0.40 g *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid (1.87 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0° C gekühlt. Nun wurde über 30 min eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.33 g, 3.74 mmol, 2.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Nach weiterem Rühren für 12 h bei RT, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die orangene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde dann mit einer

Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) veretzt, sodass sich ein pH-Wert von 10-12 einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend unter Argonatmosphäre in einen auf 0 °C gekühlten Kolben überführt in dem 0.22 g KH (5.61 mmol, 3.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt waren. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, orangene Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen und das Filtrat im Feinvakuum getrocknet. Zurück blieb ein rotes Öl, dass NMR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

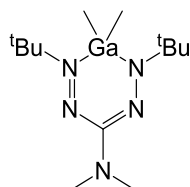
5.11.4.2. [Me₂Al(dbmaf)]



Es wurden 0.40 g *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid (1.87 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0° C gekühlt. Nun wurde über 30 min eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.33 g, 3.74 mmol, 2.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Nach weiterem Rühren für 12 h bei RT, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die orangene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde dann mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) veretzt, sodass sich ein pH-Wert von 10-12 einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend unter Argonatmosphäre in einen auf 0 °C gekühlten Kolben, in dem 0.40 g TMA (5.61 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Toluol vorgelegt waren, überführt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT und anschließend weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt,

der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen und das Filtrat im Feinvakuum getrocknet. Zurück blieb ein orangenes Öl, dass NMR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

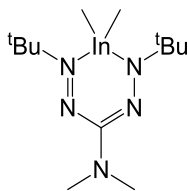
5.11.4.3. [Me₂Ga(dbmaf)]



Es wurden 0.40 g *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid (1.87 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0° C gekühlt. Nun wurde über 30 min eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.33 g, 3.74 mmol, 2.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Nach weiterem Rühren für 12 h bei RT, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die orangene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde dann mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) veretzt, sodass sich ein pH-Wert von 10-12 einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend unter Argonatmosphäre in einen auf 0 °C gekühlten Kolben, in dem 0.64 g TMG (5.61 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Toluol vorgelegt waren, überführt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT und anschließend weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der ölige Rückstand in wenigen Millilitern Toluol aufgenommen. Die orangene Lösung wurde für 4 Tage bei 0 °C gelagert. Dabei fiel ein orangener Feststoff aus, der nmrspektroskopisch analysiert werden konnte.

Ausbeute: 0.01 g (0.02 mmol, 1%).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -0.18 (s, 3H, GaMe), -0.08 (s, 3H, GaMe), 1.12 (s, 9H, C4), 1.20 (s, 9H, C4), 3.04 (s, 6H, C2).

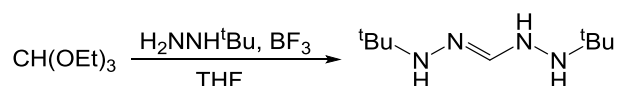
5.11.4.4. [Me₂In(dbmaf)]

Es wurden 0.40 g *N,N*-Di-methylamino-*tert*-butylhydrazonylchlorid-Hydrochlorid (1.87 mmol, 1.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt und auf 0° C gekühlt. Nun wurde über 30 min eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (0.33 g, 3.74 mmol, 2.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h unter Rückflusskühlung auf 70 °C erhitzt. Nach weiterem Rühren für 12 h bei RT, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die orangene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde dann mit einer Pufferlösung veretzt, sodass sich ein pH-Wert von 10-12 einstellte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend unter Argonatmosphäre in einen auf 0 °C gekühlten Kolben, in dem 0.90 g TMI (5.61 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Toluol vorgelegt waren, überführt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei RT und anschließend weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen und das Filtrat im Feinvakuum getrocknet. Zurück blieb ein orangenes Öl, dass NMR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

5.12. 1,5-Di-*tert*-butylformazan (Hdbf) – Synthese und Komplexierung

5.12.1. Synthesestrategien für 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin 42

5.12.1.1. Ausgehend von Orthoameisensäuretriethylester



Synthesestrategie (1):

Eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (2.68 g, 30.35 mmol, 1.67 eq) und 2.70 g Orthoameisensäuretriethylester (18.22 mmol, 1.00 eq) wurden in einem Kolben vorgelegt. Bei 0 °C wurden 0.09 g BF₃(OEt₂) (0.60 mmol, 0.03 eq) zugetropft. Nach 30 min wurden zu dem Reaktionsgemisch 50 mL Methanol und anschließend wenige Tropfen Ammoniak zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, in Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum, wurde ein gelbes Öl erhalten, das massenspektrometrisch als 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin identifiziert werden konnte. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zeigten einen undefinierbaren Wald aus Signalen.

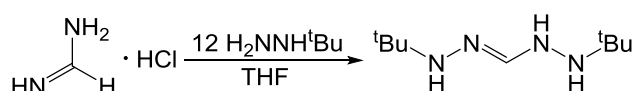
HRMS (ESI⁺, THF): *m/z* (%) = 187.1917 (100, [C₉H₂₃N₄+H]⁺ benötigt 187.1923).

Synthesestrategie (2):

Eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (3.20 g, 36.35 mmol, 2.00 eq) und 2.70 g Orthoameisensäuretriethylester (18.22 mmol, 1.00 eq) wurden in einem Kolben vorgelegt. Bei 0 °C wurden 7.76 g AlCl₃ (54.66 mmol, 3.00 eq) zugegeben. Dies führte zu Erwärmung und Gasentwicklung. Nach 30 min hatte sich ein rotes Feststoffgemisch gebildet. Dieses wurde in 100 mL Hexan aufgenommen und über Nacht bei RT gerührt. Das Produktgemisch wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, dass nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig dem gewünschten Produkt zugeordnet werden konnte.

Synthesestrategie (3):

Eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (3.20 g, 36.35 mmol, 2.00 eq) und 2.70 g Orthoameisensäuretriethylester (18.22 mmol, 1.00 eq) wurden in einem Kolben vorgelegt. Bei 0 °C wurden 7.29 g AlCl₃ (54.66 mmol, 3.00 eq) zugegeben. Dies führte zu Erwärmung und Gasentwicklung. Nach 30 min hatte sich ein rotes Feststoffgemisch gebildet. Dieses wurde in 100 mL Hexan aufgenommen und über Nacht bei RT gerührt. Das Produktgemisch wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, dass nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig dem gewünschten Produkt zugeordnet werden konnte.

5.12.1.2. Ausgehend von Formamidin-Hydrochlorid

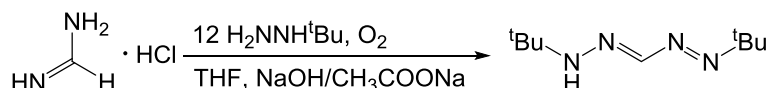
Eine Hydrazin-THF-Lösung (12.21 g, 98,41 mmol, 2.10 eq) wurde in einen Kolben überführt, in dem 3.00 g Formamidin-Hydrochlorid (46.86 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt waren. Die Lösung wurde für 2 Tage bei 40 °C gerührt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension tief gelb und der weiße Feststoff geht nahezu vollständig in Lösung. Anschließend wurde überschüssiges Hydrazin und Lösungsmittel durch Umkondensieren entfernt, bis erste weiße Kristalle ausfielen. Die massenspektrometrische Analyse bestätigte die erfolgreiche Umsetzung zu 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin, während in den NMR-Spektren zahlreiche Verunreinigungen detektiert wurden.

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 186.1851 (100, [C₉H₂₂N₄+H]⁺ benötigt 186.1844).

5.12.2. Synthesestrategien für 1,5-Di-*tert*-butylformazan (Hdbf)

43 (neu)

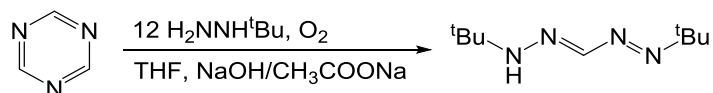
5.12.2.1. Ausgehend von Formamidin-Hydrochlorid



Eine Hydrazin-THF-Lösung (12.21 g, 98,41 mmol, 2.10 eq) wurde in einen Kolben überführt, in dem 3.00 g Formamidin-Hydrochlorid (46.86 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt waren. Die Lösung wurde für 2 Tage bei 40 °C gerührt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Suspension tief gelb und der weiße Feststoff geht nahezu vollständig in Lösung. Nach 40 h wurde das Reaktionsgemisch mit einer Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) versetzt, sodass der pH-Wert bei 10-12 lag. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Dann wurde überschüssiges Hydrazin und Lösungsmittel durch Umkondensieren entfernt. Der Rückstand wurde erneut in wenig H₂O aufgenommen, über einen Büchnertrichter filtriert und mit wenig H₂O gewaschen. Der leicht gelbe Feststoff wurde daraufhin in 50 mL THF aufgenommen und in Lösung gelagert. Die massenspektrometrische Analyse der THF-Lösung bestätigte die erfolgreiche Umsetzung zu Hdbf. Allerdings zeigten die NMR-Spektren deutliche Verunreinigungen, die nicht abgetrennt werden konnten.

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 184.1682 (100, [C₉H₂₀N₄+H]⁺ benötigt 184.1688).

5.12.2.2. Ausgehend von Triazin



0.60 g Triazin (7.39 mmol, 1.00 eq) wurde bei 0 °C vorgelegt. Dann wurde eine *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (8.01 g, 90.92 mmol, 12.30 eq) langsam unter Rühren zugetropft. Die Lösung wurde 16 h gerührt und anschließend drei Stunden auf 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt war, wurde eine Pufferlösung (NaOH/CH₃COONa) bei 0 °C solange zugetropft bis der pH-Wert auf 10-12 eingestellt war. Die Suspension wurde über Nacht unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Hydrazin und Lösungsmittel durch Umkondensieren entfernt. Der Rückstand

wurde erneut in wenig H₂O aufgenommen, über einen Büchnertrichter filtriert und mit wenig H₂O gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten. Trotz verschiedener Aufarbeitungsversuche, konnte das Produkt nicht vollständig sauber isoliert werden.

Ausbeute: 0.20 g (1.11 mmol, 5%).

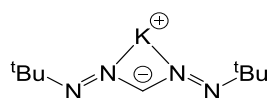
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.05 (s, 9H, C4), 1.21 (s, 9H, C4), 7.91 (s, 1H, C1), 8.47 (s, 1H, N2).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 27.56 (C4), 29.00 (C4), 55.00 (C3), 66.44 (C3), 152.85 (C1).

HRMS (EI+): m/z (%) = 184.1682 (100, [C₉H₂₀N₄+H]⁺ benötigt 184.1688).

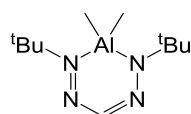
5.12.3. Versuch der Komplexierung von Hdbf ^(neu)

5.12.3.1. [K(dbf)]



Zunächst wurden 3.75 g KH (93.72 mmol, 2.00 eq) bei 0 °C in 100 mL THF unter Rühren vorgelegt. Eine Hdbf-THF-Lösung (8.63 g, 46.86 mmol, 1.00 eq) wurde langsam zugetropft. Die Suspension wurde dann langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, orangene Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff konnte nicht eindeutig als Kdbf identifiziert werden.

5.12.3.2. [Me₂Al(dbf)] 44

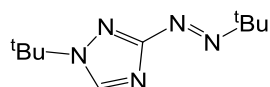


Bei 0 °C wurden 0.07 g TMA (4.86 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Dann wurde eine Hdbf-THF-Lösung (0.89 g, 4.86 mmol, 1.00 eq) langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, sodass ein gelber öliger Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde in Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das gelbe Filtrat wurde dann im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, sodass ein gelbes Öl erhalten wurde. Der gewünschte Komplex konnte nicht in reiner Form isoliert werden. EI-MS-Messungen bestätigten jedoch, dass $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{dbf})]$ darstellbar ist.

HRMS (EI⁺): m/z (%) = 240.1887 (100, $[\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{Al}_1\text{N}_4+\text{H}]^+$ benötigt 240.1895).

5.13. Darstellung sonstiger, neuer Verbindungen

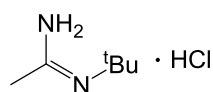
5.13.1. 2-*tert*-Butyl-5-*tert*-butylhydrazinotriazol



Zu einer Lösung von 0.60 g *s*-Triazin (7.39 mmol, 1.00 eq) in 30 mL Dichlormethan wurden 5.50 g *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (44.34 mmol, 6.00 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs wurde das Filtrat mit einer wässrigen NaOH-Lösung (1.77g, 44.34 mmol, 6.00 eq) versetzt und das Reaktionsgemisch unter Luftzufuhr für 4 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde die Dichlormethanphase bei -30 °C gelagert, sodass 2-*tert*-Butyl-5-*tert*-butylhydrazinotriazol als gelbe Kristalle ausfiel.

Ausbeute: 0.46 g (2.22 mmol, 10%).

5.13.2. *N*-*tert*-Butylacetamidin-Hydrochlorid



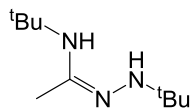
6.21 g Acetamidin Hydrochlorid (65.50 mmol, 1.00 eq.) wurden in 40 mL Methanol bei 0 °C vorgelegt und langsam mit 4.80 g *tert*-Butylamin (65.50 mmol, 1.00 eq.) versetzt. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h bei 70 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, wodurch ein farbloser Feststoff, das *N-tert*-Butylacetamidin-Hydrochlorid, erhalten wurde. Die NMR-Spektren zeigen, dass das Hydrazid, aufgrund eingeschränkter Rotation um die Amidinbindung, in zwei geometrischen Isomer-Zuständen vorliegt.

Ausbeute: 8.69 g (57.7 mmol, 88%).

¹H-NMR (300.1 MHz, D₂O): δ (ppm) = 0.95 (s, 3 H, *t*Bu), 1.01 (s, 9 H, C-Me), 1.78 (s, 3 H, *t*Bu), 1.82 (s, 9 H, C-Me), 2.95 (s, 1H, NH).

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 137.1049 (100, [C₆H₁₄N₂+Na]⁺ benötigt 137.1055).

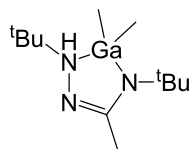
5.13.3. 1,4-Di-*tert*-butylacetamidrazon (H₂dbaa)



Zu einer Lösung aus 2.47 g *N-tert*-Butylacetamidin Hydrochlorid (16.40 mmol, 1.00 eq) in 50 mL Methanol wurde bei 0 °C über 30 min langsam 1.45 g *tert*-Butylhydrazin (16.40 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Im Anschluss wurde das Gemisch bei 40 °C 16 h gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Produktgemisch konnte nicht erfolgreich aufgetrennt werden. Das gewünschte Produkt konnte nur mittels ESI-MS-Spektrometrie detektiert werden.

HRMS (ESI⁺, DCM): m/z (%) = 186.1962 (100, [C₁₀H₂₃N₃+H]⁺ benötigt 186.1965).

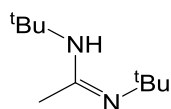
5.13.4. [Me₂Ga(Hdbaa)]



Das in 5.12.3 erhaltene Produktgemisch wurde in Toluol aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde GaMe₃ in Toluol gelöst und im Überschuss zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der gelbe, ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celithe filtriert. Das Filtrat wurde vom Feinvakuum entfernt, sodass ein gelbes Öl zurückblieb. Das erhaltene Produktgemisch konnte nicht erfolgreich aufgetrennt werden. Das gewünschte Produkt konnte nur mittels EI-MS-Spektrometrie detektiert werden.

HRMS (EI⁺): m/z (%) = 283.1545 (100, [C₁₂H₂₈GaIN₃]⁺ benötigt 283.1539).

5.13.5. 1,3-*tert*-Butyl-acetamidrazon

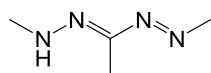


3.96 g 1-*tert*-Butyl-acetamidrazon Hydrochlorid (23.90 mmol, 1.00 eq) wurden bei 0 °C in 100 mL *i*-Propanol vorgelegt. Es wurde ein Gemisch aus 1.75 g *tert*-Butylamin (23.90 mmol, 1.00 eq) und 2.42 g NEt₃ (23.90 mmol, 1.00 eq) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Reaktionskontrolle mittels ESI-Massenspektroskopie durchgeführt. Ein Signal für das gewünschte Produkt konnte detektiert werden, allerdings in einer sehr geringen Intensität. Aus diesem Grund wurde das Gemisch weitere 5 h unter Rückflusskühlung bei 80 °C gerührt. Das Produktgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück blieb ein gelbes Öl, das in einem Gemisch aus EtOAc/MeOH aufgenommen wurde und auf Kieselgel aufgetragen wurde. Die erhaltene gelbe Lösung wurde dann unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das gewünschte Produkt konnte nur in sehr geringer Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

Ausbeute: 0.03 g (0.16 mmol, 1%).

HRMS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 170.1739 (100, [C₁₀H₂₂N₂+H]⁺ benötigt 170.1738).

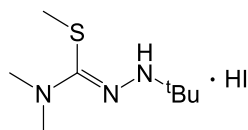
5.13.6. 1,3,5-Trimethylformazan



Es wurden 3.90 g Methylhydrazin (84.62 mmol, 2.00 eq) bei 0 °C langsam in einen Kolben getropft, in dem 4.00 g Acetamidin-Hydrochlorid (42.31 mmol, 1.00 eq) in 100 mL THF vorgelegt waren. Die Lösung wurde für 2 Tage bei 40 °C gerührt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Suspension gelb und der weiße Feststoff ging nahezu vollständig in Lösung. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Produktgemisch weitere 2 Tage unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Um letzte Wasserspuren zu entfernen wurde anschließend über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die massenspektrometrischen Analysen ergaben, dass sich neben etlichen Nebenprodukten das gewünschte 1,3,5-Di-methylformazan gebildet hatte. Das Produkt konnte jedoch nicht sauber isoliert werden.

HRMS (ESI+, THF): m/z (%) = 114.0899 (100, $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4+\text{H}]^+$ benötigt 114.0905).

5.13.7. 1-*tert*-Butyl-3-thiomethoxy-4-di-methylamidrazon-Hydroiodid

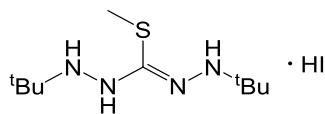


Bei 0 °C wurden 0.63 g 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid (3.62 mmol, 1.00 eq) in 50 mL EtOH vorgelegt. Anschließend wurden 0.51 g MeI (3.62 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben. Nach 24 h bei RT wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt, sodass ein gelber viskoser Rückstand zurückblieb. Dieser wurde in 20 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Der gelbe Filterkuchen wurde mehrfach mit Pentan extrahiert (3 x 5 mL) und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass der gelbe Feststoff ein Produktgemisch aus mehreren nicht eindeutig identifizierbaren Verbindungen darstellte.

Ausbeute des Produktgemischs: 49% (0.56 g, 1.77 mmol).

HRMS (ESI+, MeOH): m/z (%) = 190.1374 (100, $[\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}_1]^+$ benötigt 190.1378).

5.13.8. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-thiomethoxyhydrazidin-Hydroiodid



Bei 0 °C wurden 0.57 g 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion (2.59 mmol, 1.00 eq) in 60 mL THF vorgelegt. Zu der Suspension wurden unter Rühren 0.37 g MeI (2.59 mmol, 1.00 eq) getropft. Nach 3 Tagen bei RT hatte sich eine rote Suspension gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert und die rote Lösung abpipettiert, so dass 1,5-Di-*tert*-butyl-3-thiomethoxyhydrazidin-Hydroiodid als weißer Bodensatz zurückblieb.

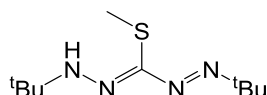
Ausbeute: 29% (0.27 g, 0.75 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.15 (bd, 18H, C4), 2.53 (s, 3H, SMe), 4.51 (bs, 1H, HI), 7.32 (bs, 3H, NH).

HRMS (LIFDI+, MeOH): m/z (%) = 233.1794 (100, [C₁₀H₂₅N₄S₁]⁺ benötigt 233.1800).

HRMS (LIFDI-, MeOH): m/z (%) = 126.9050 (100, [I]⁻ benötigt 126.9045).

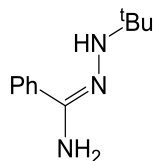
5.13.9. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-thiomethoxyformazan



Bei 0 °C wurden 0.10 g 1,5-Di-*tert*-butyl-3-thiomethoxyhydrazidin Hydroiodid (0.28 mmol, 1.00 eq) mit einer wässrigen KOH-Lösung (0.28 mmol einer 25 w/w Lösung) unter Sauerstoffatmosphäre versetzt. Nach 16 h unter Rühren, wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde dann filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, sodass ein orangenes Öl erhalten wurde. Das gewünschte Produkt konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren zeigten eine Vielzahl nicht zuordenbarer Signalen, die auf ein Produktgemisch schließen ließen.

Ausbeute des Produktgemischs: 27% (0.02 g, 0.08 mmol).

HRMS (LIFDI+, THF): m/z (%) = 231.1638 (100, [C₁₀H₂₂N₄S₁+H]⁺ benötigt 231.1643).

5.13.10. 1-*tert*-Butyl-3-phenylamidrazon 45

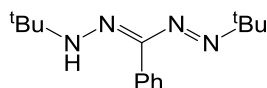
Bei 0 °C wurden 2.00 g Benzamidin-Hydrochlorid (12.80 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Methanol vorgelegt und über 45 min mit einer *tert*-Butylhydrazin-THF-Lösung (2.26 g, 25.60 mmol, 3.00 eq) versetzt. Im Anschluss wurde für 12 h bei 40° C gerührt, wobei die Ammoniakentwicklung als Reaktionskontrolle diente. Danach wurde das Lösemittel im Feinvakuum entfernt, der gelbe Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum erneut vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit wenig Pentan gewaschen und dann im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Zurück blieb 1-*tert*-Butyl-3-phenylamidrazon als weißer Feststoff.

Ausbeute: 82% (2.40 g, 10.50 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 1.23 (s, 9H, C4), 3.51 (s, 1H, N2), 4.48 (s, 2H, N3), 7.34-7.41 (m, 3 H, *H_{meta}*/*H_{para}*), 7.66-7.71 (m, 2 H, *H_{ortho}*).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 28.88 (C4), 53.66 (C3), 125.73 (*C_{ortho}*), 128.82 (*C_{meta}*), 129.28 (*C_{para}*), 146.93 (C1).

HRMS (ESI+, CH₂Cl₂): *m/z* (%) = 192.1492 (100, [C₁₁H₁₈N₃+H]⁺ benötigt 192.1495).

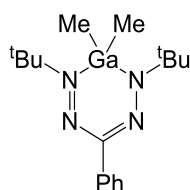
5.13.11. 1,5-Di-*tert*-butyl-3-phenylformazan (Hdbpf)

1.00 g 1-*tert*-Butyl-3-phenylamidrazon (4.40 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Methanol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Nun wurden langsam 0.77 g *tert*-Butylhydrazin (8.80 mmol, 2.00 eq) zugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, danach weitere 4 h bei 40 °C und schließlich 15 h refluxiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 25 mL Hexan aufgenommen und trituiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und mehrfach mit Hexan gewaschen (3 x 5 mL). Das Lösungsmittel wurde im

Feinvakuum entfernt, sodass ein rötliches Öl zurückblieb. Das erhaltene Produktgemisch konnte nicht erfolgreich aufgetrennt werden. Das gewünschte Produkt konnte nur mittels ESI-MS-Spektrometrie detektiert werden.

HRMS (ESI+, CH₂Cl₂): m/z (%) = 261.2073 (100, [C₁₅H₂₄N₄+H]⁺ benötigt 261.2074).

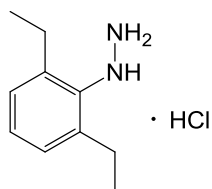
5.13.12. [Me₂Ga(dbpf)]



Das in 5.13.11 erhaltene Produktgemisch wurde in Toluol aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde ein deutlicher Überschuss TMG in Toluol gelöst und zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der rote, ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celithe filtriert. Das Filtrat wurde vom Feinvakuum entfernt, sodass ein tiefrotes Öl zurückblieb. Das erhaltene Produktgemisch konnte nicht erfolgreich aufgetrennt werden. Das gewünschte Produkt konnte nur mittels EI-MS-Spektrometrie detektiert werden.

HRMS (EI+): m/z (%) = 358.1647 (100, [C₁₇H₂₉Ga₁N₄]⁺ benötigt 358.1684).

5.13.13. 2,6-Di-ethylphenylhydrazin-Hydrochlorid



100 mL einer wässrigen SnCl₂/HCl-Lösung (2.00 mol/L, 45.20 g SnCl₂(H₂O)₂ gelöst in 100 mL wässriger HCl (6 mol/L)) wurde bei -5 °C vorgelegt. In einem separaten Kolben wurde 2,6-Di-ethylbenzenediazonium-Tetrafluoroborat dargestellt. Dazu wurden 70 mL rauchende Salzsäure (37%) in einem 500 mL Zweihalskolben mit KPG-Rührgerät und Septum vorgelegt und auf -30 °C gekühlt. 19.60 g 2,6-Di-ethylphenylamin (102.00 mmol, 1.00 eq) wurden über

eine Kanüle zugetropft. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Anschließend wurden 25.40 g NaBF₄ (231.00 mmol, 2.26 eq) in 40 mL Wasser gelöst und die Lösung langsam über eine Kanüle zu der weißen Suspension getropft. Eine Lösung von 7.64 g NaNO₂ (111.00 mmol, 1.09 eq) in 25 mL Wasser wurde sehr langsam zugetropft, worauf sich die Suspension gelb-orange färbte. Es wurde für 40 min bei -30 °C gerührt. Anschließend wurden 80 mL Eiswasser zugegeben, der Feststoff über einen vorgekühlten BÜCHNER-Trichter abfiltriert und der Filterkuchen mehrfach mit Eiswasser extrahiert (3 x 30 mL). Der gelbe Feststoff wurde bei -5 °C portionsweise zu der SnCl₂/HCl-Lösung gegeben. Die Temperatur wurde unter 5 °C gehalten. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 h bei 0 - 5 °C gerührt worden war, wurde die Suspension filtriert, und ein bräunlicher Feststoff, das 2,6-Di-ethylphenylhydrazin Hydrochlorid, wurde erhalten.

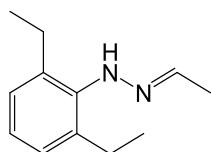
Ausbeute: 30% (6.12 g, 30.60 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.22 (t, 6H, CH₃), 2.77 (q, 4H, CH₂), 6.20 (bs, 1H, NH), 7.17-7.29 (m, 3H, H_{arom}), 8.22 (bs, 3H, NH₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 15.43 (CH₃), 24.86 (CH₂), 128.12 (C_{meta}), 129.80 (C_{ortho}), 141.98 (C_{ipso}).

HRMS (ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z (%) = 165.1392 (100, [C₁₀H₁₇N₂]⁺ benötigt 165.1392).

5.13.14. 2,6-Di-ethylphenylhydrazone-Acetaldehyd



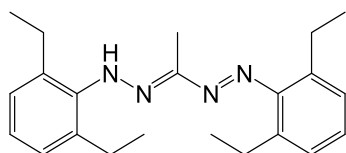
100 mL einer wässrigen SnCl₂/HCl-Lösung (2.00 mol/L, 45.20 g SnCl₂(H₂O)₂ gelöst in 100 mL wässriger HCl (6 mol/L) wurde bei -5 °C vorgelegt. In einem separaten Kolben wurde 2,6-Di-ethylphenyldiazonium-Tetrafluoroborat dargestellt. Dazu wurden 70 mL rauchende Salzsäure (37%) in einem 500 mL Zweihalskolben mit KPG-Rührgerät und Septum vorgelegt und auf -30 °C gekühlt. 18.07 g 2,6-Di-ethylphenylamin (102.00 mmol, 1.00 eq) wurden über eine Kanüle zugetropft. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Anschließend wurden 25.40 g NaBF₄ (231.00 mmol, 2.26 eq) in 40 mL Wasser gelöst und die Lösung langsam über

eine Kanüle zu der weißen Suspension getropft. Eine Lösung von 7.64 g NaNO_2 (111.00 mmol, 1.09 eq) in 25 mL Wasser wurde sehr langsam zugetropft, worauf sich die Suspension gelb-orange färbte. Es wurde für 40 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 80 mL Eiswasser zugegeben, der Feststoff über einen vorgekühlten BÜCHNER-Trichter abfiltriert und der Filterkuchen mehrfach mit Eiswasser extrahiert (3 x 30 mL). Der gelbe Feststoff wurde bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise zu der SnCl_2/HCl -Lösung gegeben. Die Temperatur wurde unter $5\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 h bei $0 - 5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt worden war, wurde die Suspension filtriert, und ein bräunlicher Feststoff wurde erhalten. Um das freie Hydrazin zu generieren, wurde der Feststoff sofort in 200 mL H_2O aufgenommen. Dann wurden 30 mL einer 25% wässrigen NaOH -Lösung langsam zugegeben, bis der pH-Wert bei 8.0-9.0 lag. Das Gemisch wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend so lange mit DCM extrahiert, dass die wässrige Phase keinerlei Fluoreszenz mehr unter der UV-Lampe aufwies. Die vereinten DCM-Phasen wurden dann über einen Tropftrichter und im Argongegenstrom in einen Kolben überführt in dem 4.49 g Acetaldehyd (102.00 mmol, 1.00 eq) in 100 mL EtOH bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt waren. Das Gemisch wurde dann auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 4 h unter Rückflusskühlung gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert. Im ESI+ wurde eine Hochauflösung der Verbindung 2,6-Di-ethylphenylhydrazone-Acetaldehyd erhalten. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen jedoch auf eine geringe Selektivität der Reaktion schließen.

Ausbeute: 28% (5.43 g, 28.56 mmol).

HRMS (ESI+, CH_2Cl_2): m/z (%) = 190.1472 (100, $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2+\text{H}]^+$ benötigt 190.1470).

5.13.15. 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)-3-methylformazan

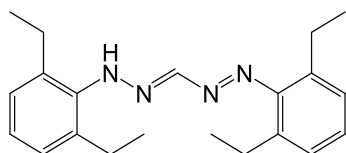


Zu einer Mischung aus 1.37 g 2,6-Di-ethylphenylhydrazin-Hydrochlorid (6.81 mmol, 3.00 eq) und 0.30 g Paraldehyd (2.27 mmol, 1.00 eq) in 80 mL EtOH wurden 0.71 g NEt_3 (7.04 mmol, 3.10 eq) langsam getropft. Das Gemisch wurde dann auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und 4 h unter Rückflusskühlung gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen 0.69 g des gewünschten Hydrazons (2.72 mmol, 1.20 eq) wurden

in situ umgesetzt. Dazu wurde das Hydrazon unter Rühren in einer Pufferlösung [0.13 g NaOH, 0.18 g NaOAc, 20 mL Methanol] gelöst. In einem separaten Kolben wurde 2,6-Diethylbenzenediazonium-Tetrafluoroborat dargestellt. Dazu wurden 1.87 mL rauchende Salzsäure (37%) in einem 50 mL Zweihalskolben mit KPG-Rührgerät und Septum vorgelegt und auf -30 °C gekühlt. 0.41 g 2,6-Di-ethylphenylamin (2.72 mmol, 1.20 eq) wurden über eine Kanüle zugetropft. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Anschließend wurden 0.68 g NaBF₄ (6.16 mmol, 2.71 eq) in 5 mL Wasser gelöst und die Lösung langsam über eine Kanüle zu der weißen Suspension getropft. Eine Lösung von 0.20 g NaNO₂ (2.96 mmol, 1.31 eq) in 5 mL Wasser wurde sehr langsam zugetropft, worauf sich die Suspension gelb-orange färbte. Es wurde für 40 min bei -30 °C gerührt. Anschließend wurden 40 mL Eiswasser zugegeben, der Feststoff über einen vorgekühlten BÜCHNER-Trichter abfiltriert und der Filterkuchen mehrfach mit Eiswasser extrahiert (3 x 10 mL). Der gelbe Feststoff wurde bei -5 °C portionsweise zu der 2,6-Di-ethylphenylhydrazone-Acetaldehyde-Lösung gegeben. Die Lösung wurde 2 Tage bei -5 °C gerührt, anschließend im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit und der rote Rückstand in Toluol aufgenommen. Die rote Suspension wurde filtriert und das rote Filtrat in Petrischalen gegossen, sodass die Lösung 3 Tage Sauerstoff ausgesetzt wurde. Die massenspektrometrischen Analysen gaben lediglich einen Nachweis über die Bildung der reduzierten Form des gewünschten Produkts, dem 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)-3-methylhydrazidin. Zudem konnten etliche Nebenprodukte und Substrate in den Spektren nachgewiesen werden.

HRMS (ESI⁺, CH₂Cl₂): m/z (%) = 352.2629 (100, [C₂₂H₃₂N₄+H]⁺ benötigt 352.2627).

5.13.16. 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)formazan



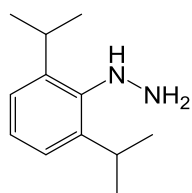
Es wurden 4.41 g 2,6-Di-ethylphenylhydrazin Hydrochlorid (22.02 mol, 6.00 eq) in 200 mL THF unter Argonatmosphäre vorgelegt. Bei RT wurden unter heftigem Rühren 2.22 g NEt₃ (22.02 mmol, 6.00 eq) zugegeben. Die Suspension wurde auf 40 °C erhitzt und 4 Tage lang gerührt. Daraufhin wurde die THF-Phase dreimal mit H₂O gewaschen, um nicht umgesetztes Edukt und Ammoniumchlorid abzutrennen. Die organische Phase wurde über MgSO₄

218

getrocknet und filtriert. Die Hydrazinlösung wurde unter Schutzgas in einen auf 0 °C gekühlten Kolben überführt, in dem 0.30 g Triazin (3.67 mmol, 1.00 eq) in 100 mL Methanol vorgelegt wurden. Nach 24 h bei RT fiel etwas weißer Feststoff aus. Es wurde eine Spatelspitze NH₄Cl zur Reaktionsmischung gegeben und anschließend unter Rückflusskühlung auf 60 °C erhitzt, wodurch es zu heftiger Ammoniakentwicklung kam. Dabei färbte sich die Lösung orange. Nach 4 h bei 60 °C wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Filtrat wurde unter Luftzutritt in Petrischalen gegossen. Nach 14 Tagen war das Lösungsmittel vollständig verdampft und zurück blieb ein rotes Öl. Durch ESI-MS-Messungen konnte neben zahlreichen nicht zuordenbaren Signalen auch die Bildung von 1,5-Di-(2,6-di-ethylphenyl)formazan nachgewiesen werden.

HRMS (ESI+, CH₂Cl₂): m/z (%) = 336.2316 (100, [C₂₁H₂₈N₄+H]⁺ benötigt 336.2314).

5.13.17. (2,6-Di-*iso*-propyl)phenylhydrazin



Unter starkem Rühren, wurde eine Suspension aus 2.00 g (2,6-Di-*iso*-propyl)phenylamin (11.29 mmol, 1.00 eq) und 13.21 g KOH (235.53 mmol, 20.86 eq) in 50 mL DMF vorgelegt. Bei 0 °C wurden 4.72 g Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (41.72 mmol, 3.70 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugefügt und der Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 20 mL) und die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, so dass ein farbloser, öliges Film erhalten wurde. Das gewünschte Produkt konnte nicht rein erhalten werden, dennoch lassen die NMR-Signale eine Umsetzung zum gewünschten Produkt (2,6-Di-*iso*-propyl)phenylhydrazin vermuten.

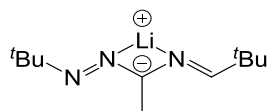
Ausbeute: 1% (0.02 g, 0.11 mmol).

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.15 (d, 6H, ³J = 6.9 Hz, CH₃), 1.15 (s, 3H, CH₃), 1.16 (s, 3H, CH₃), 2.66 (sept, 1H, CH), 3.23 (bs, 2H, NH₂), 3.33 (sept, 1H, CH), 6.85 (m, 1H, NH), 6.92-7.05 (m, 3H, H_{arom}).

HRMS (ESI+, CH₂Cl₂): m/z (%) = 192.1630 (100, [C₁₂H₂₀N₂+H]⁺ benötigt 192.1626).

5.14. Versuch der Komplexierung von Hdbmf ^(neu)

5.14.1. [Li(dbmf)]



Synthesestrategie (1):

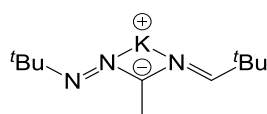
Bei -78 °C wurden 11.39 g LHMDs(OEt₂) (47.2 mmol, 4.0 eq) in 50 ml Et₂O vorgelegt. 2.34 g Hdbmf in THF (11.8 mmol, 1.0 eq) wurden auf -78 °C gekühlt und langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h unter kräftigem Rühren bei RT, wurde ungelöster Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Der klare Überstand wurde in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und mehrfach mit Hexan gewaschen. Der verbliebene weiße Feststoff konnte kernresonanzspektroskopisch als nicht umgesetztes LHMDs identifiziert werden. Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Das ¹H-NMR-Spektrum des orangenen Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Substrat Hdbmf.

Synthesestrategie (2):

Bei -78 °C wurden 0.38 g LiH (47.2 mmol, 4.0 eq) in 50 ml Et₂O vorgelegt. 2.34 g Hdbmf in THF (11.8 mmol, 1.0 eq) wurden auf -78 °C gekühlt und langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h unter kräftigem Rühren bei RT, wurde ungelöster Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Der klare Überstand wurde in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und mehrfach mit Hexan gewaschen. Der verbliebene weiße Feststoff konnte kernresonanzspektroskopisch als nicht umgesetztes LiH identifiziert werden. Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Substrat Hdbmf.

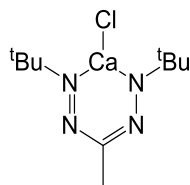
Synthesestrategie (3):

Bei 0 °C wurden 16.08 g Hdbmf in THF (81.1 mmol, 1.0 eq) vorgelegt. Dann wurden 10.40 g *n*-BuLi (162.3 mmol, 2.0 eq, 2M Hexan-Lösung) langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Schon nach kurzer Zeit fiel weißer Feststoff aus. Nach 16 h unter kräftigem Rühren bei RT, wurde der Feststoff abfiltriert und mehrfach mit THF gewaschen. Analytische Untersuchungen des Feststoffs führten zu keinen Erkenntnissen, da dieser nicht in Lösung gebracht werden konnte. Das klare leicht gelbe Filtrat wurde von allen flüchtigen Komponenten im Feinvakuum befreit. Bei Zugabe von Hexan ging der ölige Rückstand vollständig in Lösung, was gegen die Bildung des gewünschten Lithiumsalzes spricht. Die flüchtigen Bestandteile der Lösung wurden erneut im Feinvakuum entfernt und der Rückstand kernresonanzspektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum des orangenen Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Substrat Hdbmf.

5.14.2. [K(dbmf)]

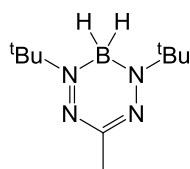
Bei 0 °C wurden 9.29 g Hdbmf in THF (46.9 mmol, 1.0 eq) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 46.7 g KHMDs (234.3 mmol, 5.0 eq) in 100 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden dann 9.29 g Hdbmf in THF (46.9 mmol, 1.0 eq) zu getropft. Die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, orangene Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen. Der verbliebene weiße Feststoff konnte kernresonanzspektroskopisch als nicht umgesetztes KHMDs identifiziert werden. Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Das ¹H-NMR-Spektrum des orangenen Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Substrat Hdbmf.

5.14.3. [ClCa(dbmf)]

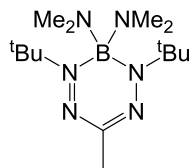


0.10 g Hdbmf in THF (0.5 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.16 g NEt₃ (1.5 mmol, 6.0 eq) wurden dann langsam zu getropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden im Gegenstrom 0.03 g CaCl₂ (0.5 mmol, 1.0 eq) portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein oranges Öl zurückblieb, dass nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen als Substrat Hdbmf identifiziert werden konnte.

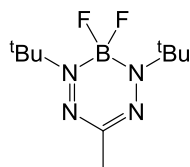
5.14.4. [H₂B(dbmf)]



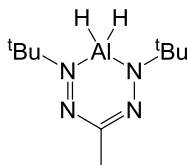
0.20 g Hdbmf (1.0 mmol, 1.0 eq) wurden in THF bei RT vorgelegt. 0.43 g BH₃(THF) (5.05 mmol, 5.0 eq) wurden langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Die leicht gelbe Lösung wurde über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL). Anschließend wurde das Filtrat im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben Öls zeigte eine Vielzahl von Signalen die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.14.5. [(NMe₂)₂B(dbmf)]

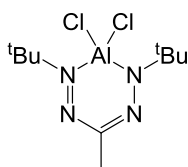
Bei 0 °C wurden 2.02 g B(NMe₂)₃ (14.1 mmol, 1.0 eq) in 40 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 2.80 g Hdbmf in THF (14.1 mmol, 1.0 eq) zu getropft. Es setzte sofort Gasentwicklung ein. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Edukt Hdbmf.

5.14.6. [F₂B(dbmf)]

0.03 g Hdbmf (0.51 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF vorgelegt. 0.05 g NEt₃ (0.5 mmol, 3.0 eq) wurden langsam zu getropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.11 g BF₃(OEt₂) (0.8 mmol, 5.0 eq), in 10 mL THF gelöst, zu getropft. Das Gemisch wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein orangenes Öl zurückblieb. Das ¹H-NMR-Spektren wies eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

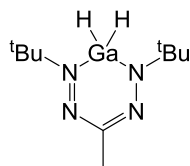
5.14.7. [H₂Al(dbmf)]

Zu einer Suspension aus 1.06 g LAH (27.9 mmol, 4.0 eq) in 50 mL THF wurde bei -70 °C portionsweise im Argongegenstrom 2.66 g NMe₃*HCl (27.9 mmol, 4.0 eq) gegeben. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel ein Feststoff aus. Es wurde in eine auf -70 °C gekühlte Hdbmf-THF-Lösung (1.38 g, 7.0 mmol, 1.0 eq) filtriert, wodurch sich die gelbe Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich eine tiefrote Suspension gebildet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein Gemisch aus einem roten Öl und grauem Feststoff erhalten. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nachdem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein rotes Öl erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch.

5.14.8. [Cl₂Al(dbmf)]

0.18 g Hdbmf in THF (0.9 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.27 g NEt₃ (2.7 mmol, 3.0 eq) wurden dann langsam zu getropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.60 g AlCl₃ (4.5 mmol, 5.0 eq), in 20 mL THF gelöst, zu getropft. Das Gemisch wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein orangenes Öl zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.14.9. [H₂Ga(dbmf)]



Synthesestrategie (1):

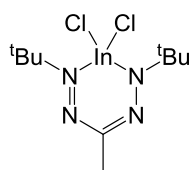
Zu einer Suspension aus 0.17 g LiH (21.5 mmol, 33.0 eq) in 40 mL Et₂O wurde bei -70 °C und unter langsamen Rühren eine Lösung von 0.23 g GaCl₃ (1.3 mmol, 2.0 eq) in 20 mL Et₂O getropft. Im Eisbad wurde das Gemisch innerhalb von 16 h auf RT gebracht. Danach wurde in einen auf -70 °C gekühlten Kolben filtriert und bei konstant gehaltener Temperatur portionsweise im Argongegenstrom 0.14 g NMe₃·HCl (1.4 mmol, 2.2 eq) zu dem türkisenen Filtrat gegeben. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel Feststoff aus. Es wurde in eine auf -70 °C gekühlte Hdbmf-THF-Lösung (0.13 g, 0.7 mmol, 1.0 eq) filtriert, wodurch sich die gelbe Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein gräulicher Rückstand erhalten. Dieser wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nachdem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein grauer Rückstand erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch. Auch der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation aufzutrennen führte zu keinem Erfolg.

Synthesestrategie (2):

Zu einer Suspension aus 0.17 g LiH (21.5 mmol, 33.0 eq) in 40 mL Et₂O wurde bei -70 °C und unter langsamen Rühren eine Lösung von 0.23 g GaCl₃ (1.3 mmol, 2.0 eq) in 20 mL Et₂O getropft. Im Eisbad wurde das Gemisch innerhalb von 16 h auf RT gebracht. Danach wurde in einen auf -70 °C gekühlten Kolben filtriert und bei konstant gehaltener Temperatur 10 mL einer GaCl₃-Et₂O-Lösung (0.07 g, 0.4 mmol, 0.6 eq) zu dem türkisenen Filtrat getropft. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel Feststoff aus. Die Suspension wurde in eine auf -70 °C gekühlte Hdbmf-THF-Lösung (0.13 g, 0.7 mmol, 1.0 eq) filtriert, wodurch sich die gelbe Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter

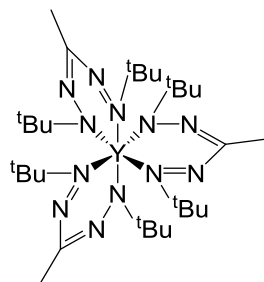
vermindertem Druck wurde ein gräulicher Rückstand erhalten. Dieser wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nachdem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein grauer Rückstand erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch. Auch der Versuch das Produkt durch Sublimation zu gewinnen führte zu keinem Erfolg.

5.14.10. $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{dbmf})]$

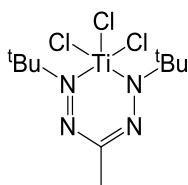


0.02 g Hdbmf in THF (0.1 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.03 g NEt_3 (0.3 mmol, 3.0 eq) wurden dann langsam zu getropft und für 10 min gerührt. Dann wurden 0.10 g InCl_3 (0.5 mmol, 5.0 eq), in 40 mL Toluol gelöst, zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein gelbes Öl zurückblieb. Das ^1H -NMR-Spektrum des gelben Öls zeigte bis auf kleine Verunreinigungen das Substrat Hdbmf.

5.14.11. $[\text{Y}(\text{dbmf})_3]$

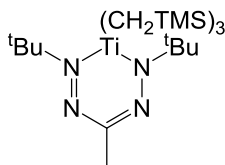


5.14.12. [Cl₃Ti(dbmf)]



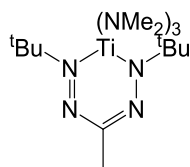
Bei -20 °C wurden 0.01 g Hdbmf in THF (0.04 mmol, 2.00 eq) vorgelegt. 0.01 g NEt₃ (0.10 mmol, 5.00 eq) wurden dann langsam zu getropft und für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.01 g TiCl₄(THF)₂ (0.02 mmol, 1.00 eq), in 10 mL THF, langsam zu getropft. Dies führte zu starker Gasentwicklung, aber kaum Farbänderung. Nach 16 h unter Rühren bei RT hatte sich eine braune Suspension gebildet. Diese wurde im Feinvakuum von alle flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das braune Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein bräunlicher öliges Rückstand zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.14.13. [(CH₂TMS)₃Ti(dbmf)]



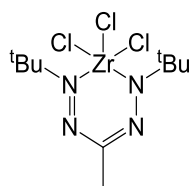
Bei -20 °C wurden 0.02 g Hdbmf in THF (0.1 mmol, 1.0 eq) vorgelegt. Daraufhin wurden 0.20 g $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$ (0.5 mmol, 5.0 eq) langsam zu getropft. Nach 16 h unter Rühren bei RT hatte sich die gelbe Lösung vollständig schwarz gefärbt. Im Feinvakuum wurde das Gemisch von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das braune Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein bräunlicher öliger Rückstand zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.14.14. $[(\text{NMe}_2)_3\text{Ti}(\text{dbmf})]$



Bei -20 °C wurden 0.08 g Hdbmf in THF (0.4 mmol, 1.0 eq) vorgelegt. Daraufhin wurden 0.10 g $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.4 mmol, 1.0 eq) langsam zu getropft. Nach 16 h unter Rühren bei RT hatte sich die gelbe Lösung vollständig schwarz gefärbt. Im Feinvakuum wurde das Gemisch von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das braune Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein bräunlicher öliger Rückstand zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

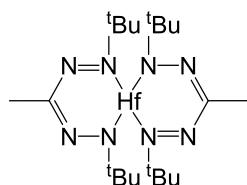
5.14.15. $[\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{dbmf})]$



0.03 g Hdbmf in THF (0.2 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.05 g NEt_3 (0.5 mmol, 3.0 eq) wurden dann langsam zu getropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin

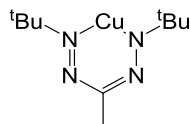
wurden 0.29 g $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (0.8 mmol, 5.0 eq) in 20 mL THF zu getropft. Die Lösung wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein orangenes Öl zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.14.16. $[(\text{CH}_2\text{TMS})_2\text{Hf}(\text{dbmf})_2]$



Bei -20 °C wurden 0.02 g $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{TMS})_4$ (0.03 mmol, 1.00 eq) in 40 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.02 g, 0.10 mmol, 3.00 eq) zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 40 °C gerührt. Dabei färbte sich die gelbe Lösung orange. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.14.17. $[\text{Cu}(\text{dbmf})]$



Synthesestrategie (1):

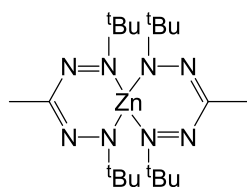
0.10 g Hdbmf in THF (0.5 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.15 g NEt_3 (1.5 mmol, 3.0 eq) wurde dann langsam zu getropft und für 10 min gerührt. Daraufhin wurden im Gegenstrom 0.94

g $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (2.5 mmol, 5.0 eq), in 50 mL Toluol suspendiert, portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein leicht gelbes Öl zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

Synthesestrategie (2):

0.12 g Hdbmf in THF (0.5 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt. 0.15 g NEt_3 (1.5 mmol, 3.0 eq) wurden dann langsam zu getropft und für 10 min gerührt. Daraufhin wurden im Gegenstrom 0.25 g CuCl (2.5 mmol, 5.0 eq) portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein leicht gelbes Öl zurückblieb. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.14.18. $[\text{Zn}(\text{dbmf})_2]$

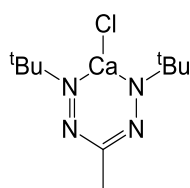


Bei 0 °C wurden 5.17 mg ZnMe_2 (0.06 mmol, 1.00 eq) in 40 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Hdbmf-THF-Lösung (0.01 g, 0.11 mmol, 2.00 eq) zu getropft. Die Lösung färbte sich nach Zugabe weniger Tropfen orange und leichte Gasentwicklung setzte ein. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite

filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

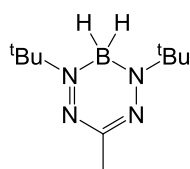
5.15. Versuch der Umsetzung von [K(dbmf)] ^(neu)

5.15.1. [ClCa(dbmf)]



0.12 g [K(dbmf)] (0.51 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden im Argongegenstrom 0.03 g CaCl₂ (0.51 mmol, 1.00 eq) portionsweise zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein gelber Film zurückblieb, der nicht näher analysiert werden konnte. Nach kernresonanzspektroskopischer Analyse des Filterkuchens stellte sich heraus, dass sowohl [K(dbmf)] als auch CaCl₂ vollständig zurückgewonnen wurden.

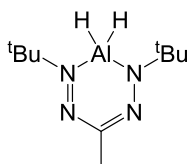
5.15.2. [H₂B(dbmf)]



Bei 0 °C wurden 0.08 g BH₃(THF) (0.98 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.12 g [K(dbmf)] (0.49 mmol, 0.50 eq), in 50 mL THF gelöst, zu getropft. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der ölige Rückstand wurde in Hexan aufgenommen. Die leicht gelbe Lösung wurde

über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das ^1H -NMR-Spektrum des gelben Öls zeigte eine Vielzahl von Signalen die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.15.3. $[\text{H}_2\text{Al}(\text{dbmf})]$



Synthesestrategie (1):

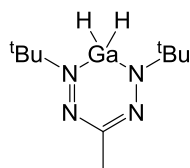
Zu einer Suspension aus 1.06 g LAH (27.87 mmol, 8.00 eq) in 50 mL THF wurde bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ portionsweise im Argongegenstrom 2.66 g $\text{NMe}_3\cdot\text{HCl}$ (27.87 mmol, 8.00 eq) gegeben. Beim Erwärmen auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel Feststoff aus. Es wurde in eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 0.82 g $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (3.49 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF filtriert, wodurch sich die gelbe Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich eine tiefrote Suspension gebildet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein Gemisch aus einem roten Öl und grauem Feststoff erhalten. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nach dem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein rotes Öl erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch.

Synthesestrategie (2):

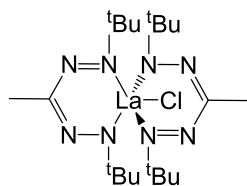
Zu einer Suspension aus 0.02 g LAH (0.42 mmol, 4.00 eq) in 50 mL THF wurde bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von 0.06 g AlCl_3 (0.42 mmol, 4.00 eq) in 10 mL Et_2O getropft. Beim Erwärmen auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel ein Feststoff aus. Es wurde in eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte gelbe Lösung von 0.05 g $[\text{K}(\text{dbmf})]$ (0.17 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF filtriert, wodurch sich die Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein gräulicher Rückstand erhalten. Dieser wurde in Toluol aufgenommen und

filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nach dem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein grauer Rückstand erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch. Auch der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation aufzutrennen führte zu keinem Erfolg.

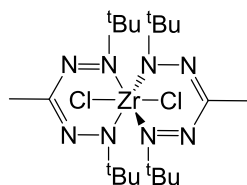
5.15.4. [H₂Ga(dbmf)]



Zu einer Suspension aus 0.17 g LiH (21.47 mmol, 66.00 eq) in 40 mL Et₂O wurde bei -70 °C und unter langsamen Rühren eine Lösung von 0.23 g GaCl₃ (1.30 mmol, 4.00 eq) in 20 mL Et₂O getropft. Im Eisbad wurde das Gemisch innerhalb von 16 h auf RT gebracht. Danach wurde in einen auf -70 °C gekühlten Kolben filtriert und bei konstant gehaltener Temperatur im Argongegenstrom 0.14 g NMe₃*HCl (1.43 mmol, 4.40 eq) portionsweise zu dem türkisenen Filtrat gegeben. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel Feststoff aus. Es wurde in eine auf -70 °C gekühlte Lösung von 0.08 g [K(dbmf)] (0.33 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF filtriert, wodurch sich die Lösung rötlich färbte. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein gräulicher Rückstand erhalten. Dieser wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nach dem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein grauer Rückstand erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch. Auch der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation aufzutrennen führte zu keinem Erfolg.

5.15.5. [ClLa(dbmf)₂]

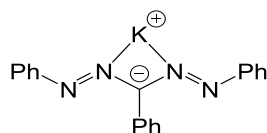
Bei 0 °C wurden 0.13 g [K(dbmf)] (0.54 mmol, 2.00 eq) in 40 mL THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 0.07 g LaCl₃ (0.27 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF gelöst zu getropft. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die orangene Lösung wurde über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Hexan extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

5.15.6. [Cl₂Zr(dbmf)₂]

Bei 0 °C wurden 0.16 g [K(dbmf)] (0.66 mmol, 2.00 eq) in 50 mL THF vorgelegt. Daraufhin wurden 0.12 g ZrCl₄(THF)₂ (0.33 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF, langsam zu getropft, wodurch die Farbintensität der gelben Lösung leicht zunahm. Nach 16 h unter Rühren bei RT hatte sich eine braune Suspension gebildet. Diese wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das braune Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein bräunlicher öliger Rückstand entstand. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen ließen keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Produktgemischs zu.

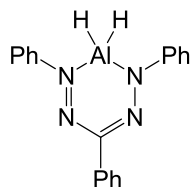
5.16. Versuch der Komplexierung von Htpf

5.16.1. [K(tpf)]



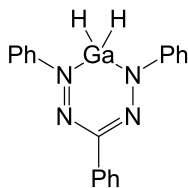
0.13 g Benzylkalium (1.01 mmol, 1.00 eq) wurden in 60 mL THF suspendiert. Das Gemisch wurde auf -30 °C gekühlt und 0.33 g Htpf (1.11 mmol, 1.10 eq) in 20 mL THF gelöst wurden langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Der zu diesem Zeitpunkt noch ungelöste Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und der klare, rote Überstand in einen sauberen Kolben überführt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan gewaschen. Der erhaltene rote, pulverartige Feststoff konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

5.16.2. [H₂Al(tpf)]



Zu einer Suspension aus 1.06 g LAH (27.87 mmol, 4.00 eq) in 50 mL THF wurde bei -70 °C portionsweise im Argongegenstrom 2.66 g NMe₃*HCl (27.87 mmol, 4.00 eq) gegeben. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel Feststoff aus. Es wurde in eine auf -70 °C gekühlte rote Htpf-THF-Lösung (2.09 g, 6.97 mmol, 1.00 eq, 60 mL THF) filtriert. Über 18 h wurde das Gemisch unter Gasentwicklung auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich eine dunkelrote Suspension gebildet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein Gemisch aus einem roten Öl und grauem Feststoff erhalten. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Pentan extrahiert (3 x 5 mL). Nachdem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein violetter Feststoff erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch.

5.16.3. [H₂Ga(tpf)]

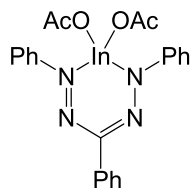


Synthesestrategie (1):

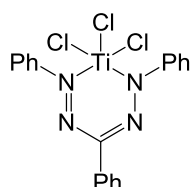
Zu einer Suspension aus 0.17 g LiH (21.47 mmol, 33.00 eq) in 40 mL Et₂O wurde bei -70 °C und unter langsamen Rühren eine Lösung von 0.23 g GaCl₃ (1.30 mmol, 2.00 eq) in 20 mL Et₂O getropft. Im Eisbad wurde das Gemisch innerhalb von 16 h auf RT gebracht. Danach wurde in einen auf -70 °C gekühlten Kolben filtriert und bei konstant gehaltener Temperatur im Argongegenstrom 0.14 g NMe₃*HCl (1.43 mmol, 2.20 eq) portionsweise zu dem türkisenen Filtrat gegeben. Beim Erwärmen auf -25 °C fiel Feststoff aus. Es wurde in eine auf -70 °C gekühlte rote Htpf-THF-Lösung (0.06 g, 0.65 mmol, 1.00 eq, 20 mL THF) filtriert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Gasentwicklung langsam auf RT erwärmt. Nach 18 h hatte sich die Lösung vollständig entfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein gräulicher Rückstand erhalten. Dieser wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL). Nach dem das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit war, wurde ein grauer Rückstand erhalten. Die NMR-Spektren des Rückstands zeigten ein undefinierbares Produktgemisch. Auch der Versuch das Produkt durch Sublimation aufzutrennen führte zu keinem Erfolg.

Synthesestrategie (2):

Bei -78 °C wurden 12.03 mg LiH (1.51 mmol, 2.50 eq) in 80 mL Et₂O vorgelegt. Dann wurden 0.31 g [Cl₂Ga(tpf)] (0.60 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Et₂O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt, was zu leichter Gasentwicklung führte. Nach 18 h hatte sich eine blaue Suspension gebildet. Diese wurde unter vermindertem Ruck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 5 mL) und das Filtrat erneut unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der violette Feststoff konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Auch der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation aufzutrennen schlug fehl.

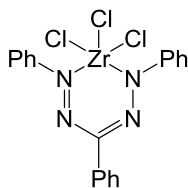
5.16.4. [(OAc)₂In(tpf)]

1.03 g Htp (3.43 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF vorgelegt. 1.04 g NEt₃ (10.29 mmol, 3.00 eq) wurde dann langsam zugetropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. In einem separaten Kolben wurden 1.00 g In(OAc)₃ (3.43 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF vorgelegt. Nun wurde die Htpf-Lösung langsam zu der In(OAc)₃-Suspension getropft. Das Gemisch wurde unter Rückflusskühlung auf 80 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf RT gekühlt und die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Hexan extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein violettes Öl zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.16.5. [Cl₃Ti(tpf)]

0.16 g Htpf (0.53 mmol, 1.00 eq) wurden in 80 mL THF vorgelegt. 0.16 g NEt₃ (1.58 mmol, 3.00 eq) wurde dann langsam zugetropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.88 g TiCl₄(THF)₂ (2.63 mmol, 5.00 eq), in 20 mL Toluol gelöst, langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt, wodurch sich die Lösung rot verfärbte. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein dunkelroter Feststoff zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

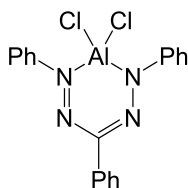
5.16.6. $[\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{tpf})]$



0.16 g Htpf (0.53 mmol, 1.00 eq) wurden in 80 mL THF vorgelegt. 0.16 g NEt_3 (1.58 mmol, 3.00 eq) wurde langsam zugetropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.99 g $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (2.63 mmol, 5.00 eq), in 20 mL Toluol gelöst, langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt, wodurch sich die Lösung rot verfärbte. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein dunkelroter Feststoff zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.17. Versuch der Umsetzung von $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$

5.17.1. $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{tpf})]$



Synthesestrategie (1):

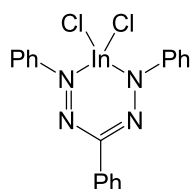
Bei 0 °C wurden 6.80 mg AlCl_3 (0.05 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Zu der Lösung wurden 21.00 mg $[\text{K}(\text{tpf})(\text{THF})_{1.5}]$ (0.05 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, langsam getropft. Die violette Ligand-Lösung färbte sich schlagartig rot, was auf eine Protonierung des Liganden hindeutet. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und mehrfach mit Toluol extrahiert (8 x 10 mL). Das erhaltene rote Filtrat wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die NMR-

spektroskopischen Messungen bestätigten, dass es zur Protonierung des Kaliumsalzes gekommen war, was zur Bildung von Htpf führte.

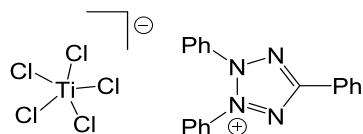
Synthesestrategie (2):

0.09 g $[\text{K}(\text{tpf})](\text{THF})_{1.5}$ (0.21 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF vorgelegt. 0.11 g NEt_3 (1.05 mmol, 5.00 eq) wurde dann langsam zugetropft und das Gemisch wurde für 10 min gerührt. Daraufhin wurden 0.14 g AlCl_3 (1.05 mmol, 5.00 eq), in 20 mL Toluol gelöst, langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gerührt, wodurch sich die Lösung tiefblau färbte. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit Toluol extrahiert (3 x 10 mL). Das Filtrat wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit, sodass ein violettes Öl zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.17.2. $[\text{Cl}_2\text{In}(\text{tpf})]$



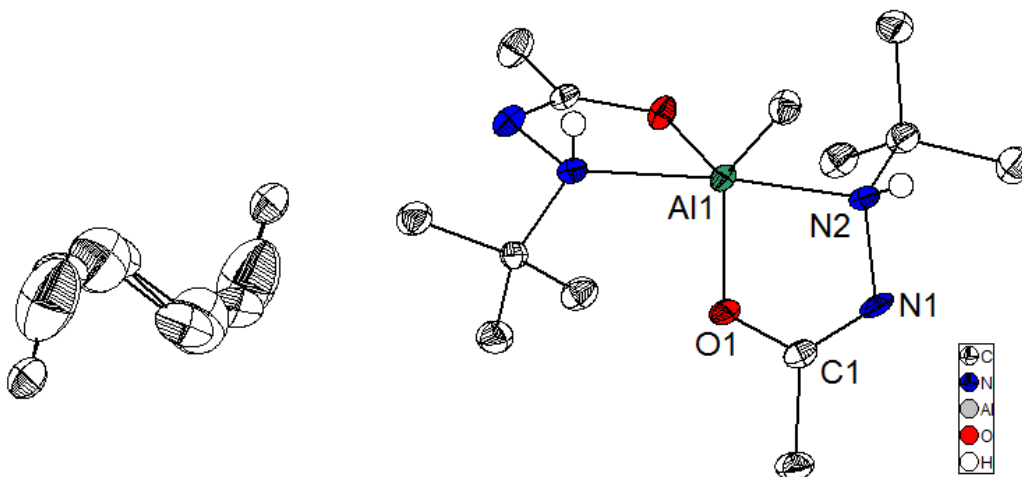
Bei 0 °C wurden 0.04 g InCl_3 (0.19 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Toluol vorgelegt. Zu der Lösung wurden langsam 0.08 g $[\text{K}(\text{tpf})](\text{THF})_{1.5}$ (0.19 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, getropft. Die violette Ligand-Lösung färbte sich dabei bläulich. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der dunkelviolette Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und mehrfach mit Hexan gewaschen (8 x 10 mL). Der verbliebene Filterkuchen wurde dann in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde erneut mehrfach mit Toluol gewaschen (3 x 10 mL), sodass ein tiefblaues Filtrat erhalten wurde. Dieses wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit, sodass ein violetter öliger Feststoff zurückblieb. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

5.17.3. [TiCl₅][tpt]

Bei 0 °C wurden 0.04 g TiCl₄(THF)₂ (0.11 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF vorgelegt. Zu der Lösung wurden langsam 0.04 g [K(tpf)](THF)_{1.5} (0.11 mmol, 1.00 eq), in 20 mL THF gelöst, getropft. Die violette Ligand-Lösung färbte sich dabei sehr schnell rot. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde solange mit Toluol extrahiert (5 x 10 mL), bis die Waschlösung farblos war. Die NMR-Spektren wiesen eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht eindeutig zuordenbar waren.

6. Kristallographischer Anhang

6.1. [MeAl(Habh)₂]₂



Kristalldaten

C13 H27 Al1 N4 O2

$a = 9.0703(19) \text{ \AA}$

$\alpha = 75.443(7)^\circ$

$V = 989.3(4) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.129 \text{ g/cm}^3$

colourless block

$M = 336.45 \text{ g/mol}$

$b = 9.573(2) \text{ \AA}$

$\beta = 78.109(6)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 0.116 \text{ mm}^{-1}$

$0.280 \cdot 0.270 \cdot 0.250 \text{ mm}^3$

Triclinic, P-1

$c = 12.121(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 80.321(6)^\circ$

$F(000) = 370$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -11 \text{ bis } 11$

4353 gemessene Reflexe

$\theta = 2.215 \text{ bis } 27.214^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -11 \text{ bis } 12$

4353 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = ?$

$T_{\text{min}} = 0.6247$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = 0 \text{ bis } 15$

2944 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.998$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

4353 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0885$

$R_1 (\text{all}) = 0.1519$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.428 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

63 Restraints

bis $c = 0.000$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1431$

$wR_2 (\text{all}) = 0.1678$

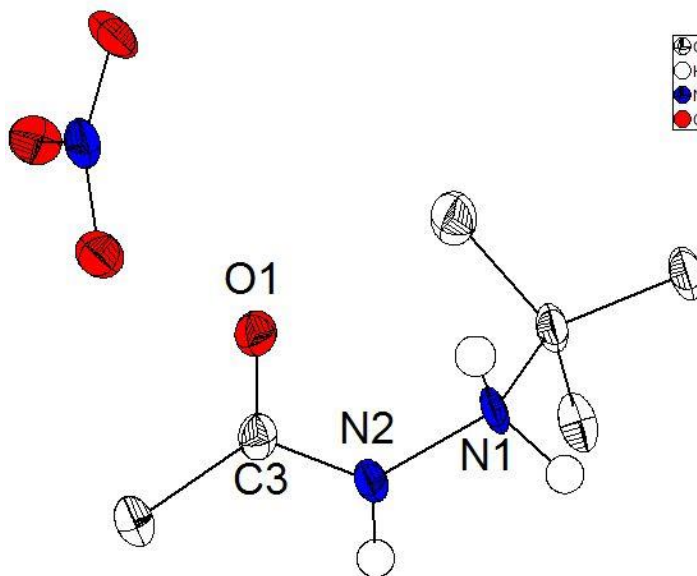
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.722 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

244 Parameter

GoF (S) = 1.124

Anmerkungen: Kristalle wurden aus Hexan bei -30°C gewonnen. Pro Formeleinheit ist ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül Hexan im Kristall eingelagert.

6.2. *N*-Acetyl-*N'*-*tert*-butylhydrazinium-Nitrat



Kristalldaten

C₆ H₁₅ N₃ O₄

$a = 8.4591(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 994.76(16) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.290 \text{ g/cm}^3$

colourless needle

$M = 193.21 \text{ g/mol}$

$b = 12.1368(12) \text{ \AA}$

$\beta = 94.487(6)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.107 \text{ mm}^{-1}$

$0.490 \cdot 0.070 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$\gamma = 9.7190(9) \text{ \AA}$

$g = 90^\circ$

$F(000) = 416$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -3$ bis 10

2843 gemessene Reflexe

$\theta = 2.415$ bis 25.612°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -14$ bis 11

1865 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0790$

$T_{\text{min}} = 0.3751$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -11$ bis 11

1106 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

1865 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0646$

$R_1 (\text{all}) = 0.1244$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.262 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $c = 0.000$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1575$

$wR_2 (\text{all}) = 0.2064$

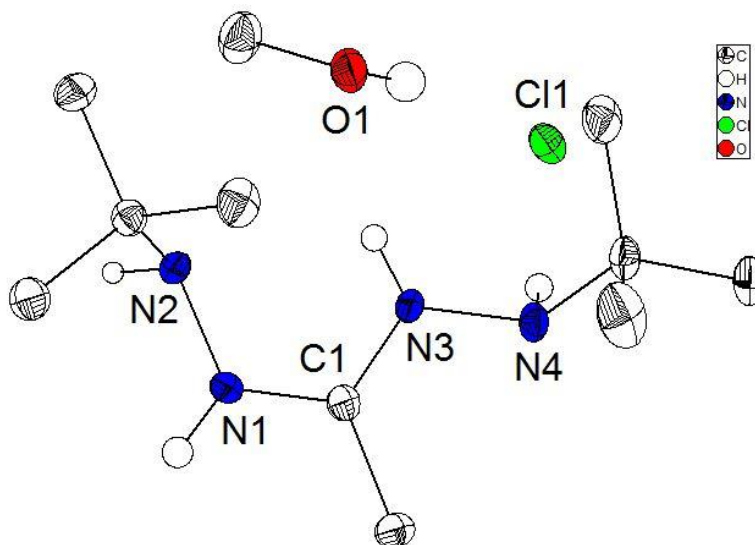
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.325 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

134 Parameter

GoF (S) = 0.852

Anmerkungen: Kristalle wurden aus Et₂O bei -30°C gewonnen.

6.3. 1,5-Di-tert-butyl-3-methylhydrazidin-Hydrochlorid 3



Kristalldaten

C11 H29 Cl1 N4 O1

$a = 8.4831(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 91.590(3)^\circ$

$V = 819.66(10) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.089 \text{ g/cm}^3$

Farbloser Block

$M = 268.83 \text{ g/mol}$

$b = 9.1042(6) \text{ \AA}$

$\beta = 100.274(3)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 0.228 \text{ mm}^{-1}$

$0.33 \cdot 0.241 \cdot 0.133 \text{ mm}^3$

Triklin, $P-1$

$\gamma = 10.9366(8)^\circ$

$g = 98.948(2)^\circ$

$F(000) = 296$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -11$ bis 11

17284 gemessene Reflexe

$\theta = 2.27$ bis 28.35°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -11$ bis 12

4091 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0790$

$T_{\text{min}} = 0.7058$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -14$ bis 14

3228 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7457$

Verfeinerung

4091 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2

(vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0375$

$R_1 (\text{all}) = 0.0579$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.254 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $c = 0.001$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0850$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0918$

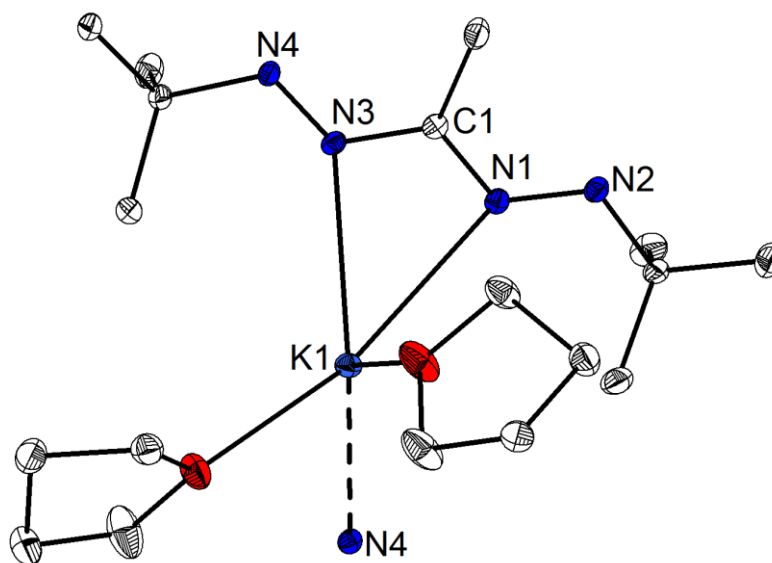
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.342 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

182 Parameter

GoF (S) = 1.064

Anmerkungen: Kristalle wurden aus Toluol/Methanol bei 0°C gewonnen. Pro Formeleinheit ist ein Lösungsmittelmolekül Methanol im Kristall eingelagert.

6.4. [K(dbmf)(THF)₂] 4



Kristalldaten

C₆ H₁₅ N₃ O₄

$a = 8.4591(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 994.76(16) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.290 \text{ g/cm}^3$

colourless needle

$M = 193.21 \text{ g/mol}$

$b = 12.1368(12) \text{ \AA}$

$\beta = 94.487(6)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.107 \text{ mm}^{-1}$

$0.490 \cdot 0.070 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$\gamma = 9.7190(9) \text{ \AA}$

$g = 90^\circ$

$F(000) = 416$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -3$ bis 10

2843 gemessene Reflexe

$\theta = 2.415$ bis 25.612°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -14$ bis 11

1865 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0790$

$T_{\text{min}} = 0.3751$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -11$ bis 11

1106 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

1865 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0646$

$R_1(\text{all}) = 0.1244$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.262 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $c = 0.000$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1575$

$wR_2(\text{all}) = 0.2064$

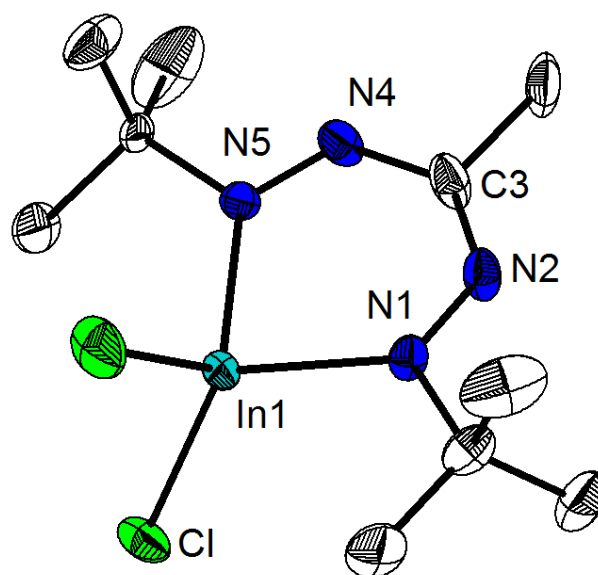
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.325 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

134 Parameter

GoF (S) = 0.852

Anmerkungen: Kristalle wurden durch Übersichten einer THF-Lösung mit Hexan bei RT erhalten.

6.5. [Cl₂In(dbmf)] 11



Kristalldaten

C₁₀H₂₁Cl₂InN₄

$a = 11.1065(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1630.83(13) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.560 \text{ g/cm}^3$

yellow needle

$M = 383.03 \text{ g/mol}$

$b = 9.1388(4) \text{ \AA}$

$\beta = 101.907(2)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.764 \text{ mm}^{-1}$

$0.204 \cdot 0.089 \cdot 0.047 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$c = 16.4206(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 768$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -14$ bis 14

39868 gemessene Reflexe

$\theta = 2.535$ bis 27.144°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -11$ bis 11

3611 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0677$

$T_{\text{min}} = 0.6833$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -21$ bis 21

2745 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 1.000$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

3611 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0193$

$R_1 (\text{all}) = 0.0331$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.387 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

52 Restraints

bis $\chi = 0.004$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0385$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0411$

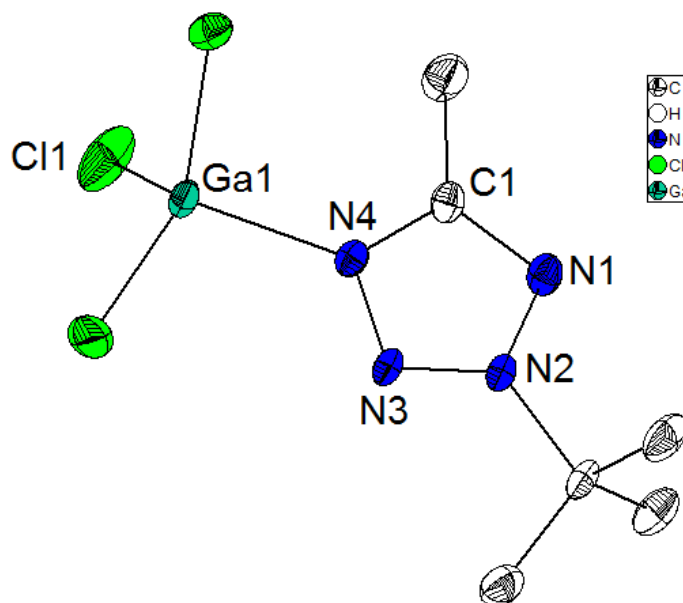
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.316 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

212 Parameter

GoF (S) = 0.999

Anmerkungen: Gelbe Kristalle wurden durch langsames Entfernen von Hexan im Feinvakuum erhalten.

6.6. 2-*tert*-Butyl-4-(GaCl₃)-5-methyltetrazol 12



Kristalldaten

C₆ H₁₂ Cl₃ Ga N₄
 $a = 20.4805(14) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2565.9(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.637 \text{ g/cm}^3$
 colourless plate

$M = 316.27 \text{ g/mol}$
 $b = 7.0621(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 110.890(2)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 2.740 \text{ mm}^{-1}$
 $0.240 \cdot 0.240 \cdot 0.080 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$
 $c = 18.9886(12) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1264$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -26 \text{ bis } 26$
 46394 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.129 \text{ bis } 27.184^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -9 \text{ bis } 7$
 5679 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0660$
 $T_{\text{min}} = 0.6217$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -24 \text{ bis } 24$
 4436 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

5679 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0353$
 $R_1 (\text{all}) = 0.0563$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.484 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

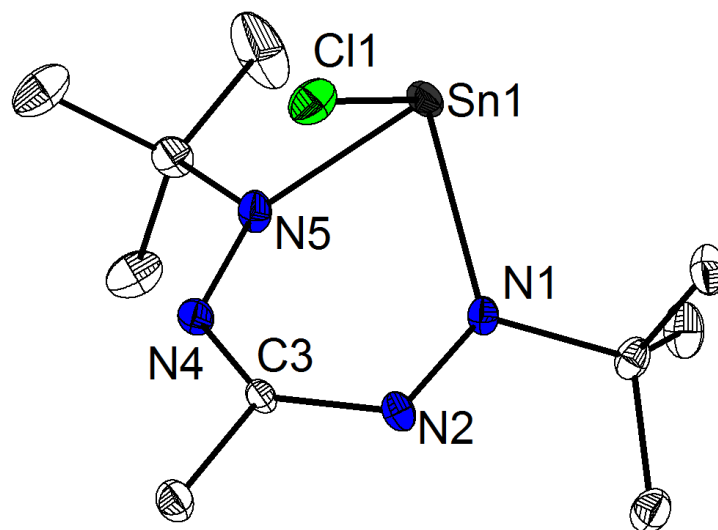
0 Restraints
 bis $\chi = 0.001$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0634$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0693$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.778 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

261 Parameter

 $\text{GoF (S)} = 1.044$

Anmerkungen: Kristalle wurden aus Hexan bei 0°C gewonnen.

6.8. [ClSn(dbmf)] 14



Kristalldaten

C₁₀H₂₁ClN₄Sn

$a = 10.9238(7) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1462.4(2) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.596 \text{ g/cm}^3$

red plate

$M = 351.45 \text{ g/mol}$

$b = 11.5431(7) \text{ \AA}$

$\beta = 104.158(2)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.913 \text{ mm}^{-1}$

$0.394 \cdot 0.233 \cdot 0.052 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$c = 11.9611(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 704$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker AXS Inc.) $T = 100(2) \text{ K}$

$h = -14 \text{ bis } 14$

13504 gemessene Reflexe

$\theta = 2.489 \text{ bis } 27.135^\circ$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$k = -14 \text{ bis } 14$

3160 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0430$

$T_{\text{min}} = 0.5942$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -15 \text{ bis } 15$

2573 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 98.3 \%$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

3160 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0349$

$R_1 (\text{all}) = 0.0516$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.963 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0574$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0624$

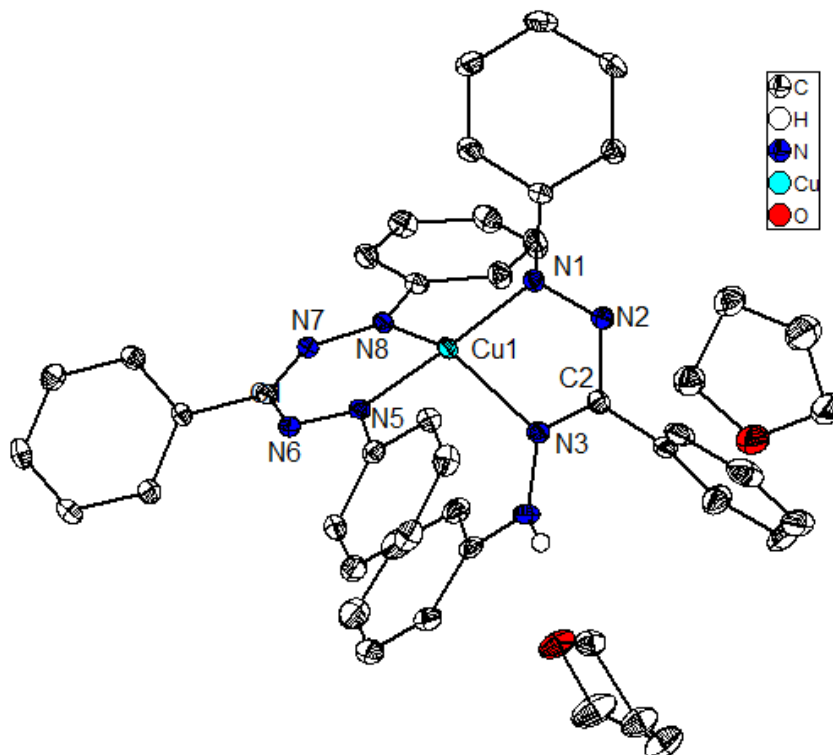
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.502 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

152 Parameter

GoF (S) = 1.096

Anmerkungen: Orangefarbene Kristalle wurden aus Hexan bei -80°C gewonnen.

6.10. [Cu(tpf)(Htpf)] 16



Kristalldaten

C₄₆H₄₇CuN₈O₂

$a = 21.5364(8) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3964.21(26) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.35283 \text{ g/cm}^3$

$M = 807.45 \text{ g/mol}$

$b = 10.1753(4) \text{ \AA}$

$\beta = 103.815(1)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.246 \text{ mm}^{-1}$

$21.536 \cdot 10.175 \cdot 0.000 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$c = 18.6288(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1674$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -23$ bis 23

51541 gemessene Reflexe

$\theta = 1.948$ bis 31.868°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 293(2) \text{ K}$

$k = -13$ bis 13

8774 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0637$

$T_{\text{min}} = 0.6646$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -27$ bis 27

6819 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.976$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

8774 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.5243$

$R_1(\text{all}) = 0.5742$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -17.719 \text{ e.\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 3.716$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.8274$

$wR_2(\text{all}) = 8463$

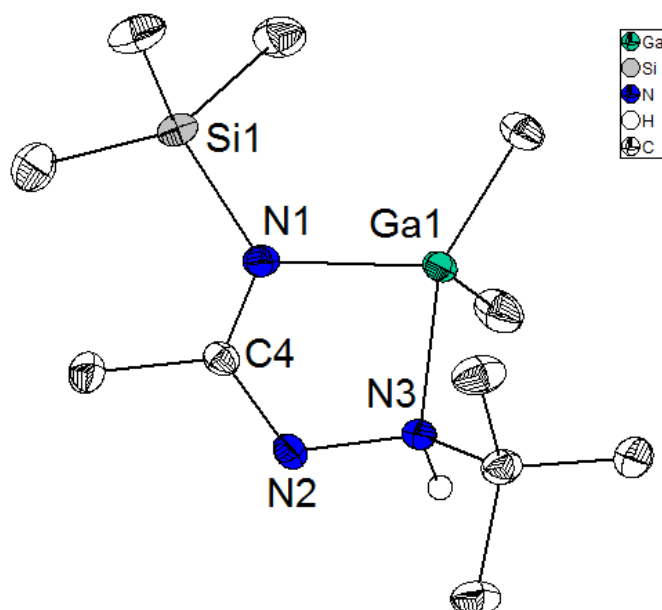
$\Delta\rho_{\text{max}} = 12.117 \text{ e.\AA}^{-3}$

518 Parameter

GoF (S) = 15.043

Anmerkungen: Kristalle wurden aus THF bei 0°C gewonnen. Pro Formeleinheit sind zwei Lösungsmittelmoleküle THF im Kristall eingelagert.

6.11. [Me₂Ga(Hbtaa)] 18



Kristalldaten

C11 H31 Ga N3 Si
 $a = 9.1571(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1621.68(12) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.116 \text{ g/cm}^3$
 colourless plate

$M = 303.2 \text{ g/mol}$
 $b = 15.6829(7) \text{ \AA}$
 $\beta = 91.098(2)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.224 \text{ mm}^{-1}$
 $0.260 \cdot 0.180 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$
 $c = 11.2943(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 960$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -15 \text{ bis } 15$
 39629 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.230 \text{ bis } 27.207^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -15 \text{ bis } 15$
 5766 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0538$
 $T_{\text{min}} = 0.6704$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -23 \text{ bis } 23$
 4622 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

5766 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0349$
 $R_1 (\text{all}) = 0.033$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.304 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

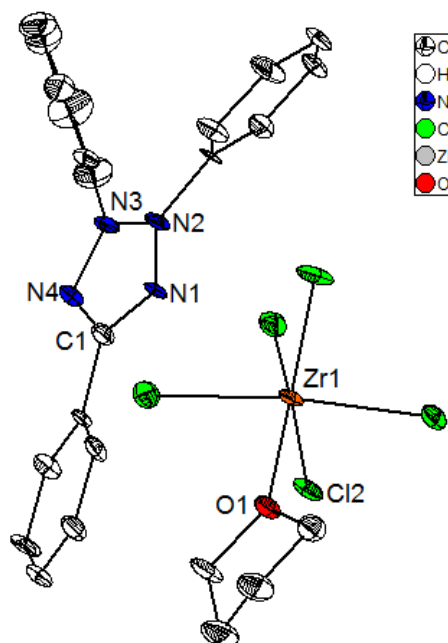
0 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0740$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0795$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.253 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

297 Parameter

 $\text{GoF (S)} = 1.024$

Anmerkungen: Gelbe blockartige Kristalle wurden aus Toluol bei -30°C gewonnen.

6.12. [tpt]⁺[ZrCl₅(THF)]⁻ 22



Kristalldaten

C23 Cl₅ N₄ Zr

a = 9.3136(4) Å

α = 90°

V = 2769.94(20) Å³

*D*_{calc} = 1.47882 g/cm³

M = 616.74 g/mol

b = 14.7426(6) Å

β = 100.550(2)°

Z = 4

μ = 0.900 mm⁻¹

0.490 · 0.120 · 0.090 mm³

Monoclinic, *P*2₁/*n*

c = 20.5203(9) Å

γ = 90°

F(000) = 1196

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

h = -10 bis 10

33869 gemessene Reflexe

θ = 2.268 bis 22.994°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

T = 100(2) K

k = -16 bis 16

3837 unabhängige Reflexe

*R*_{int} = 0.3302

*T*_{min} = 0.667

λ = 0.71073 Å

l = -22 bis 22

3447 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

C (25.00°) = 0.996

*T*_{max} = 0.923

Verfeinerung

3837 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0561

*R*₁ (all) = 0.0609

$\Delta\rho_{\min}$ = -1.817 e⁻Å⁻³

0 Restraints

bis χ = 0.001

*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1472

*wR*₂ (all) = 0.1530

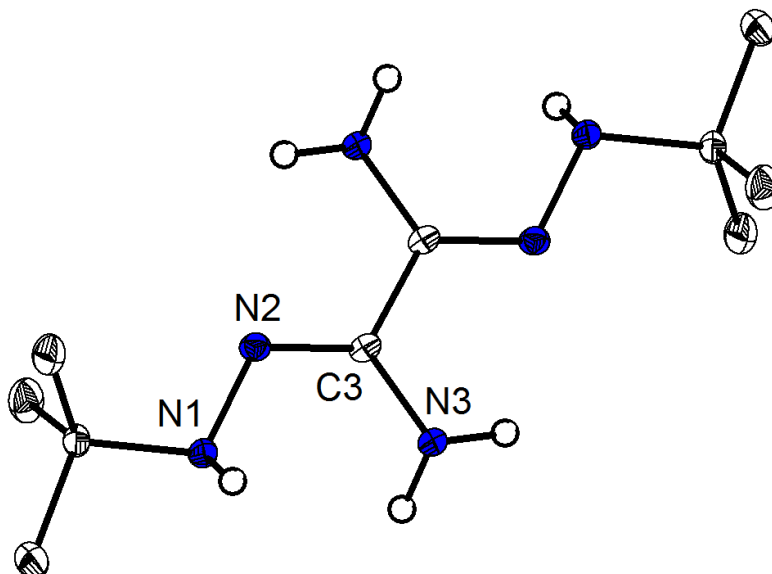
$\Delta\rho_{\max}$ = 1.421 e⁻Å⁻³

307 Parameter

GoF (*S*) = 1.065

Anmerkungen: Rosafarbene Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer DMSO-Lösung von 40 °C auf RT gewonnen.

6.13. H₄boda 23



Kristalldaten

C₁₀H₂₄N₆

$a = 12.1374(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2862.6(3) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.060 \text{ g/cm}^3$

colourless block

$M = 228.35 \text{ g/mol}$

$b = 12.1374(5) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 0.069 \text{ mm}^{-1}$

$0.290 \cdot 0.210 \cdot 0.090 \text{ mm}^3$

Tetragonal, $I4_1/a$

$c = 19.4319(12) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1008$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -15$ bis 15

15212 gemessene Reflexe

$\theta = 3.167$ bis 27.139°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -15$ bis 14

1586 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0449$

$T_{\text{min}} = 0.7047$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -24$ bis 24

1334 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

1586 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0409$

$R_1(\text{all}) = 0.0534$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.214 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0918$

$wR_2(\text{all}) = 0.0963$

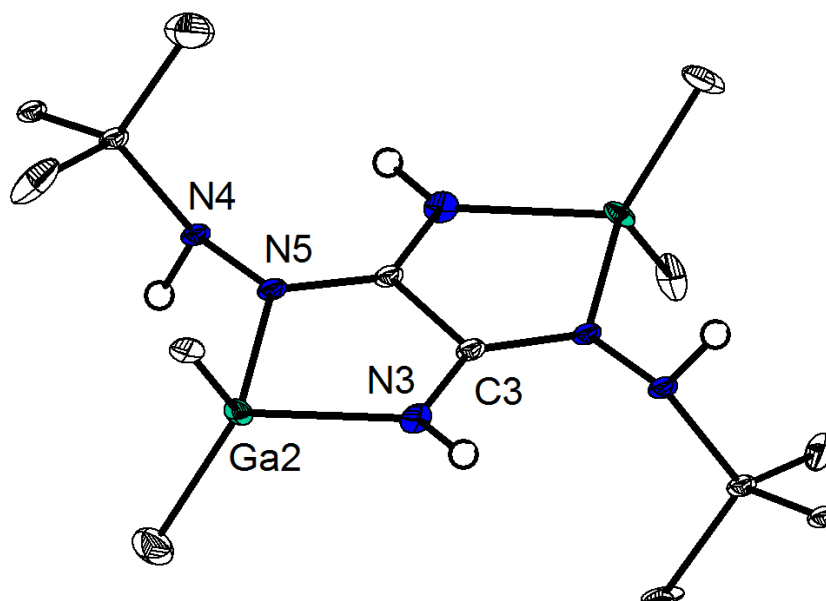
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.256 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

88 Parameter

GoF (S) = 1.102

Anmerkungen: 3.345 \AA . Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Toluol gewonnen. NH geht keine H-Brücken ein. Kürzester Donor-Akzeptor Abstand: 3.345 \AA .

6.14. $[(\text{Me}_2\text{Ga})_2(\text{H}_2\text{boda})]$ 25



Kristalldaten

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Ga}_2\text{N}_6$
 $a = 6.3749(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2024.1(4) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.398 \text{ g/cm}^3$
 colourless needle

$M = 425.91 \text{ g/mol}$
 $b = 16.4353(19) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.668 \text{ mm}^{-1}$
 $0.650 \cdot 0.080 \cdot 0.040 \text{ mm}^3$

Orthorhombic, $P2_12_12_1$
 $c = 19.319(2) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 888$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -8$ bis 8
 15109 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.108$ bis 27.169°
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -18$ bis 20
 4445 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1034$
 $T_{\text{min}} = 0.5982$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -24$ bis 24
 3205 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.998$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

4445 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0644$
 $R_1 (\text{all}) = 0.1044$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.316 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

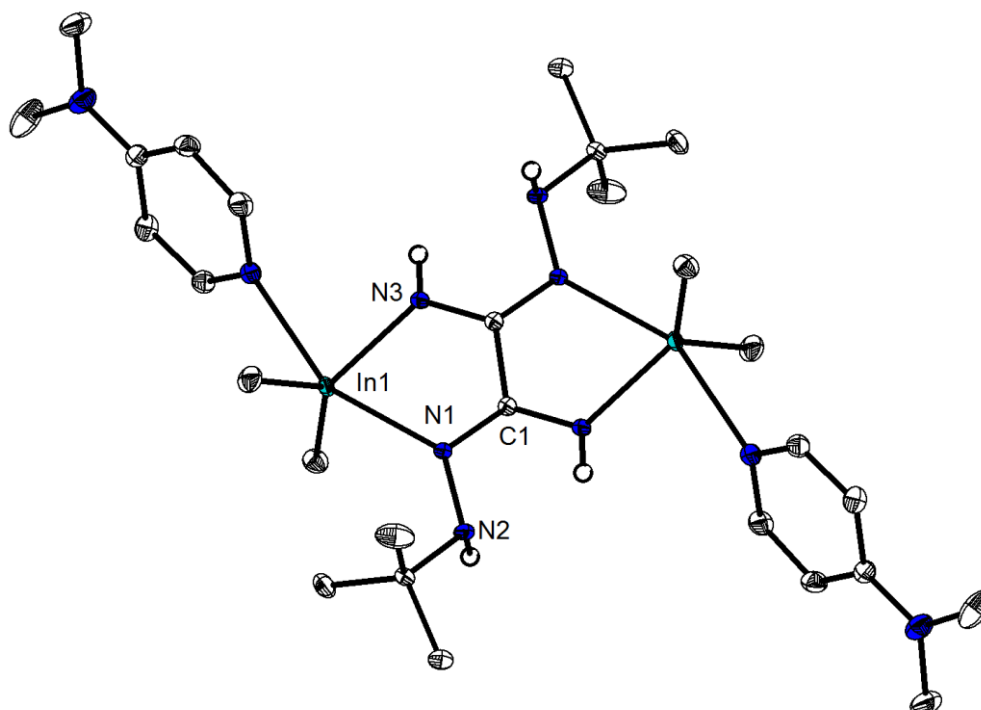
28 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1058$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1155$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.097 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

168 Parameter

 GoF (S) = 1.062

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0° C gewonnen.

6.15. $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{H}_2\text{boda})(\text{dmap})_2] \cdot 26\text{-(dmap)}_2$



Kristalldaten

C₂₈ H₅₄ In₂ N₁₀

$a = 8.1643(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1699.31(17) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.486 \text{ g/cm}^3$

colourless block

$M = 760.45 \text{ g/mol}$

$b = 21.3853(11) \text{ \AA}$

$\beta = 108.928(2)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.390 \text{ mm}^{-1}$

$0.440 \cdot 0.220 \cdot 0.130 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/n$

$c = 10.2892(6) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 780$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -10$ bis 10

45687 gemessene Reflexe

$\theta = 2.299$ bis 27.153°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -27$ bis 27

3771 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0365$

$T_{\text{min}} = 0.6350$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -12$ bis 13

3531 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

3771 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0164$

$R_1(\text{all}) = 0.0183$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.534 \text{ e \AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0389$

$wR_2(\text{all}) = 0.0395$

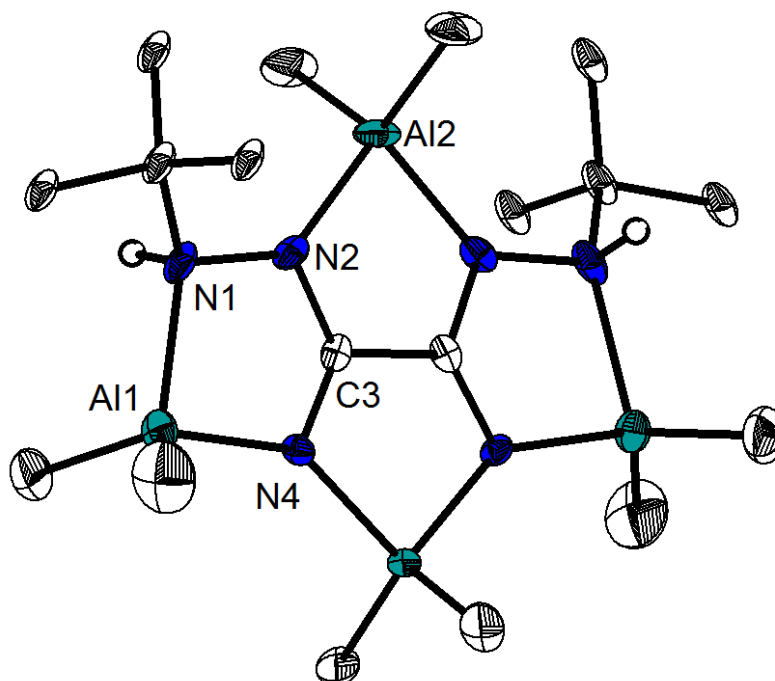
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.385 \text{ e \AA}^{-3}$

197 Parameter

GoF (S) = 1.138

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Toluol-Lösung von 40 auf 0°C gewonnen.

6.16. $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{boda})]$ 27



Kristalldaten

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{Al}_4\text{N}_6$
 $a = 11.4550(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2773.7(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.084 \text{ g/cm}^3$
 colourless block

$M = 452.51 \text{ g/mol}$
 $b = 18.1479(11) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.183 \text{ mm}^{-1}$
 $0.250 \cdot 0.200 \cdot 0.200 \text{ mm}^3$

Orthorhombic, $Pbcn$
 $c = 13.3424(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 984$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -13$ bis 13
 25569 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.598$ bis 25.497°
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -21$ bis 21
 2577 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0503$
 $T_{\text{min}} = 0.6755$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -15$ bis 16
 2445 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

2577 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.1265$
 $R_1(\text{all}) = 0.1293$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.889 \text{ e \AA}^{-3}$

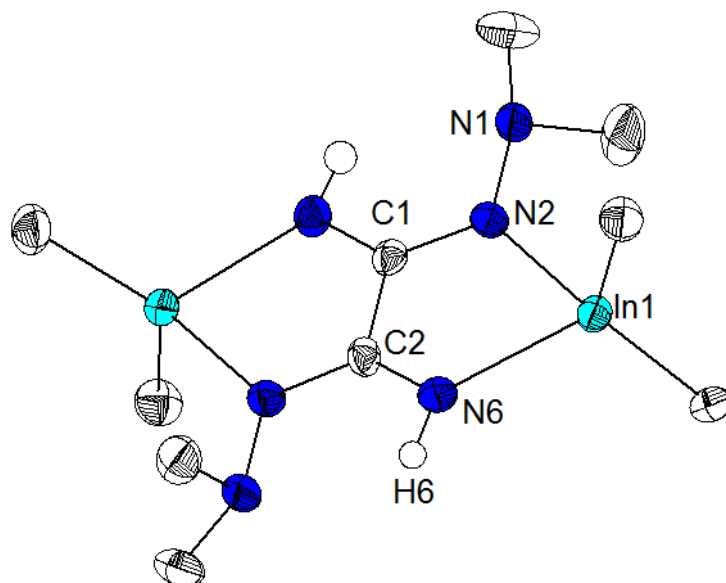
15 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.2944$
 $wR_2(\text{all}) = 0.2954$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.610 \text{ e \AA}^{-3}$

137 Parameter

GoF (S) = 1.341

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0° C gewonnen.

6.17. $[(\text{Me}_2\text{In})_2(\text{moda})]$ 31



Kristalldaten

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{In}_2\text{N}_6$
 $a = 12.4933(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1688.55(18) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.809 \text{ g/cm}^3$

$M = 460.01 \text{ g/mol}$
 $b = 7.5952(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 96.599(5)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.726 \text{ mm}^{-1}$

Monoclinic, $P2_1/n$
 $c = 17.9137(11) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 904$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -12$ bis 15
 9225 gemessene Reflexe
 $\theta = 1.890$ bis 26.727°
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -9$ bis 8
 3560 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0631$
 $T_{\text{min}} = ?$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -22$ bis 22
 2421 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.998$
 $T_{\text{max}} = ?$

Verfeinerung

3560 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0337$
 $R_1 (\text{all}) = 0.0671$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.976 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

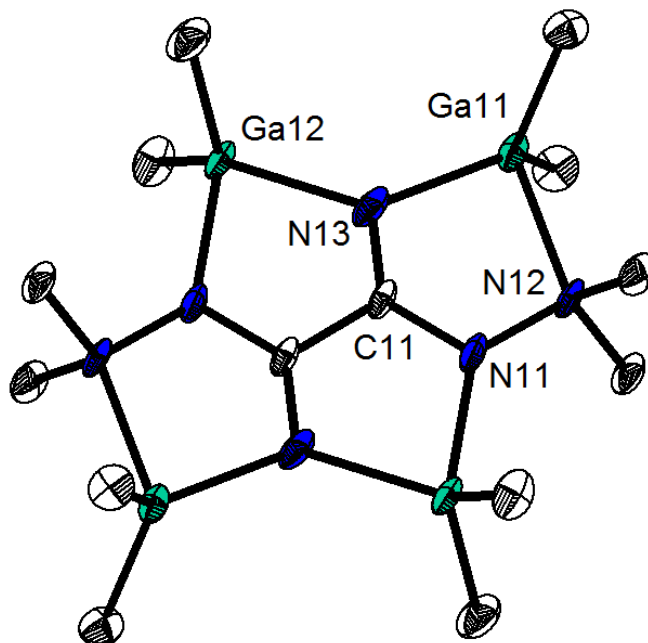
1 Restraints
 bis $\chi = 0.001$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0543$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.0603$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.536 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

179 Parameter

 $\text{GoF (S)} = 0.839$

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0°C gewonnen.

6.18. [(Me₂Ga)(moda)] 34



Kristalldaten

C₁₄ H₃₆ Ga₄ N₆
 $a = 6.9773(12) \text{ \AA}$
 $\alpha = 84.763(6)^\circ$
 $V = 1175.1(4) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.604 \text{ g/cm}^3$
 colourless block

$M = 567.37 \text{ g/mol}$
 $b = 11.374(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 89.671(6)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 4.545 \text{ mm}^{-1}$
 $0.380 \cdot 0.220 \cdot 0.130 \text{ mm}^3$

Triclinic, P-1
 $c = 14.870(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 89.339(6)^\circ$
 $F(000) = 572$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -8 \text{ bis } 8$
 15169 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.361 \text{ bis } 25.497^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -13 \text{ bis } 13$
 4335 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0393$
 $T_{\text{min}} = 0.5040$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -16 \text{ bis } 18$
 4052 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

4335 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0604$
 $R_1 (\text{all}) = 0.0670$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -3.085 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

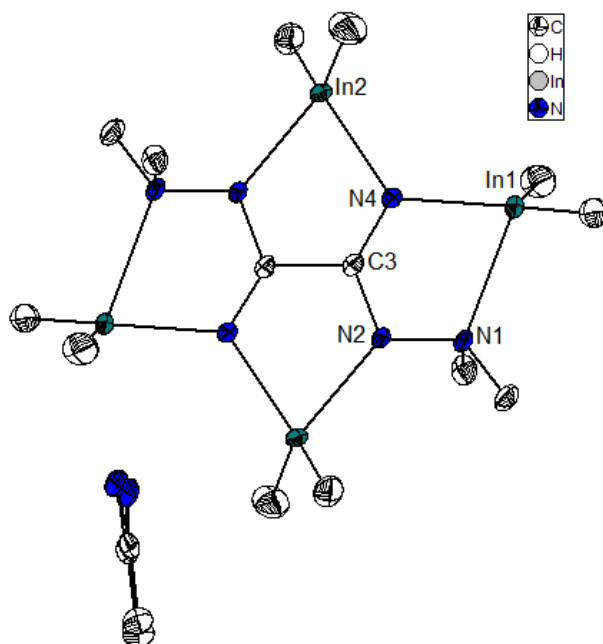
0 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1624$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1738$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.498 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

230 Parameter

 GoF (S) = 1.098

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer CH₃CN-Lösung von 40 auf 0 °C gewonnen.
 Pseudomerohedrischer Zwillling.

6.19. $[(\text{Me}_2\text{In})_4(\text{moda})]$ 35



Kristalldaten

C₁₈ H₄₂ In₄ N₈

$a = 10.5226(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1575.54(13) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.749 \text{ g/cm}^3$

yellow block

$M = 829.87 \text{ g/mol}$

$b = 14.0536(7) \text{ \AA}$

$\beta = 105.5450(10)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 2.908 \text{ mm}^{-1}$

$0.240 \cdot 0.220 \cdot 0.120 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/n$

$c = 11.0587(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 804$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -13$ bis 13

32958 gemessene Reflexe

$\theta = 2.399$ bis 27.162°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -18$ bis 18

3495 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0321$

$T_{\text{min}} = 0.6342$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -14$ bis 14

3289 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

3495 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0166$

$R_1 (\text{all}) = 0.0190$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.598 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

6 Restraints

bis $\chi = 0.001$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0390$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0396$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.710 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

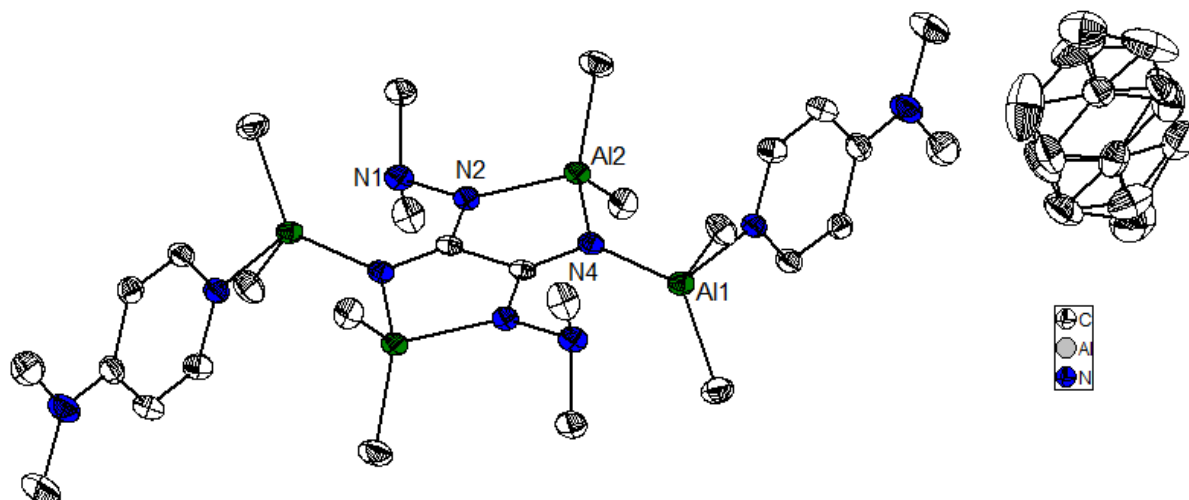
172 Parameter

GoF (S) = 1.153

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer CH_3CN -Lösung von 40 auf 0°C gewonnen.

Pro Formeleinheit ist ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmoleküle CH_3CN im Kristall eingelagert.

6.20. $[(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{moda})(\text{dmap})_2] \cdot 33-(\text{dmap})_2$



Kristalldaten

$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Al}_4\text{N}_{10}$
 $a = 22.1758(14) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 4726.5(5) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.157 \text{ g/cm}^3$
 colourless block

$M = 823.00 \text{ g/mol}$
 $b = 9.8588(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 111.488(3)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.139 \text{ mm}^{-1}$
 $0.250 \cdot 0.130 \cdot 0.090 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $C2/c$
 $c = 23.2339(15) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1776$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -28$ bis 28
 26638 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.289$ bis 27.182°
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -12$ bis 12
 5245 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0630$
 $T_{\text{min}} = 0.5142$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -29$ bis 28
 4201 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.998$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

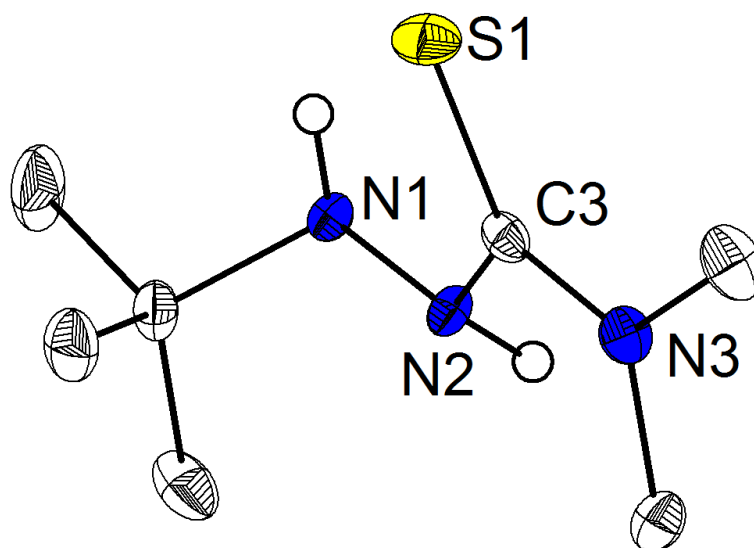
5245 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0530$
 $R_1 (\text{all}) = 0.0714$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.386 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints
 bis $\chi = 0.001$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1311$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.1417$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.636 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

315 Parameter
 $\text{GoF (S)} = 1.080$

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Toluol-Lösung von 40 auf 0°C gewonnen. Pro Formeleinheit ist ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül Toluol im Kristall eingelagert.

6.21. 1-*tert*-Butyl-4-di-methylthiosemicarbazid 39



Kristalldaten

C7 H17 N3 S

$a = 5.9735(2) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1020.78(7) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.141 \text{ g/cm}^3$

colourless plate

$M = 175.29 \text{ g/mol}$

$b = 16.9693(8) \text{ \AA}$

$\beta = 95.6060(10)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.267 \text{ mm}^{-1}$

$0.290 \cdot 0.260 \cdot 0.090 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/n$

$c = 10.1186(4) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 384$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -7$ bis 7

19050 gemessene Reflexe

$\theta = 2.352$ bis 27.124°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -21$ bis 21

2262 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0233$

$T_{\text{min}} = 0.7244$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -12$ bis 12

2079 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 1.000$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

2262 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0295$

$R_1 (\text{all}) = 0.0334$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.198 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

2 Restraints

bis $\chi = 0.001$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0745$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0763$

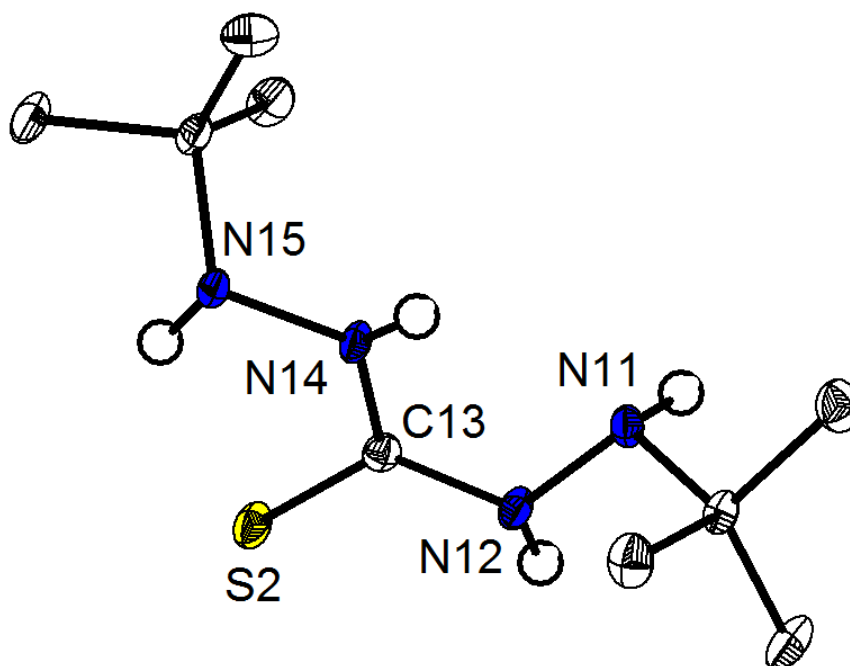
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.235 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

113 Parameter

GoF (S) = 1.109

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Et₂O-Lösung gewonnen.

6.22. 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidthion 40



Kristalldaten

C₉H₂₂N₄S

$a = 12.1326(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2598.34(16) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.116 \text{ g/cm}^3$

colourless plate

$M = 218.36 \text{ g/mol}$

$b = 11.7275(4) \text{ \AA}$

$\beta = 94.323(2)^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 0.224 \text{ mm}^{-1}$

$0.260 \cdot 0.180 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$

Monoclinic, $P2_1/c$

$c = 18.3136(6) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 960$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

$h = -15$ bis 15

39629 gemessene Reflexe

$\theta = 2.230$ bis 27.207°

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

$k = -15$ bis 15

5766 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0538$

$T_{\text{min}} = 0.6704$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$l = -23$ bis 23

4622 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

5766 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/7

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0349$

$R_1(\text{all}) = 0.0510$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.304 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0740$

$wR_2(\text{all}) = 0.0795$

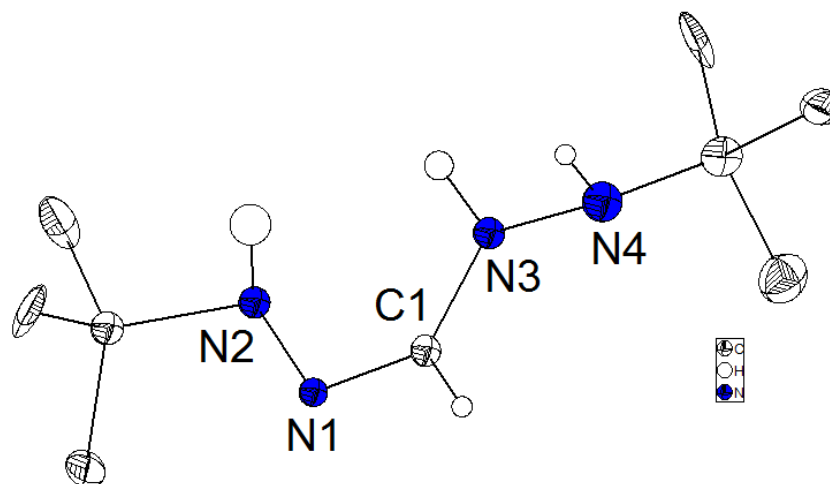
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.253 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

297 Parameter

GoF (S) = 1.024

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Et₂O-Lösung gewonnen.

6.23. 1,5-Di-*tert*-butylhydrazidin 42



Kristalldaten

C9 H3 N4

$a = 36.135(15) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2494.43(180) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 0.890 \text{ g/cm}^3$

$M = 167.15 \text{ g/mol}$

$b = 8.522(4) \text{ \AA}$

$\beta = 94.980(15)^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 0.059 \text{ mm}^{-1}$

Monoclinic, $P2_1/c$

$c = 8.131(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 824$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

4791 gemessene Reflexe

$\theta = 2.93 \text{ bis } 28.32^\circ$

Absorptionskorrektur: multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

2498 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.1419$

$T_{\text{min}} = ?$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

1047 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = ?$

Verfeinerung

5227 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-97

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0388$

$R_1 (\text{all}) = 0.0537$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.179 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0822$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0938$

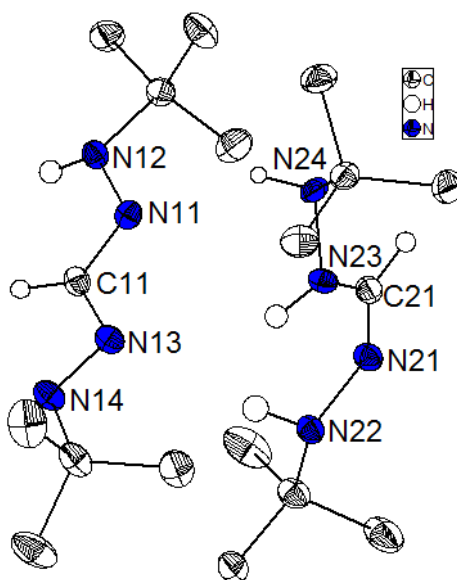
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.201 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

263 Parameter

GoF (S) = 1.058

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Einengen einer Toluol-Lösung im Feinvakuum gewonnen.

6.24. Hdbf 43



Kristalldaten

C₁₈H₄₂N₈

$a = 10.5874(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2347.99(20) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.048 \text{ g/cm}^3$

$M = 370.6 \text{ g/mol}$

$b = 11.8823(6) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.066 \text{ mm}^{-1}$

$0.38 \cdot 0.19 \cdot 0.18 \text{ mm}^3$

Orthorhombic, $P2_12_12_1$

$c = 18.6641(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 824$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

21129 gemessene Reflexe

$\theta = 2.18$ bis 27.21°

Absorptionskorrektur: multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$

5227 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0502$

$T_{\text{min}} = ?$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

4396 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = ?$

Verfeinerung

5227 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-97

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0388$

$R_1 (\text{all}) = 0.0537$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.179 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.000$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0822$

$wR_2 (\text{all}) = 0.0938$

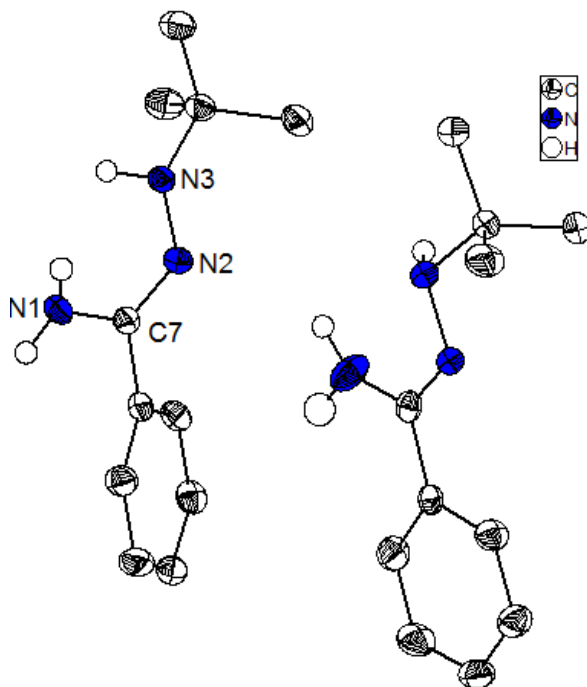
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.201 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

263 Parameter

GoF (S) = 1.058

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Einengen einer Toluol-Lösung im Feinvakuum gewonnen.

6.25. 1-*tert*-Butyl-3-phenylamidrazon 45



Kristalldaten

C11 H17 N3

$a = 15.1606(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 4664.0(2) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.04831 \text{ g/cm}^3$

colourless block

$M = 191.28 \text{ g/mol}$

$b = 16.2067(5) \text{ \AA}$

$\beta = 100.287(2)^\circ$

$Z = 16$

$\mu = 0.067 \text{ mm}^{-1}$

$0.39 \cdot 0.275 \cdot 0.234 \text{ mm}^3$

Monoklin, $C2/c$

$c = 19.2922(6) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1664.0$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)

37647 gemessene Reflexe

$\theta = 2.02$ bis 27.20°

Absorptionskorrektur: Semiempirisch

$T = 100(2) \text{ K}$

5182 unabhängige Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0651$

$T_{\text{min}} = 0.7006$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

3919 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$C(25.00^\circ) = 0.999$

$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

5182 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0443$

$R_1 (\text{all}) = 0.0683$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.204 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

0 Restraints

bis $\chi = 0.001$

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0953$

$wR_2 (\text{all}) = 0.1049$

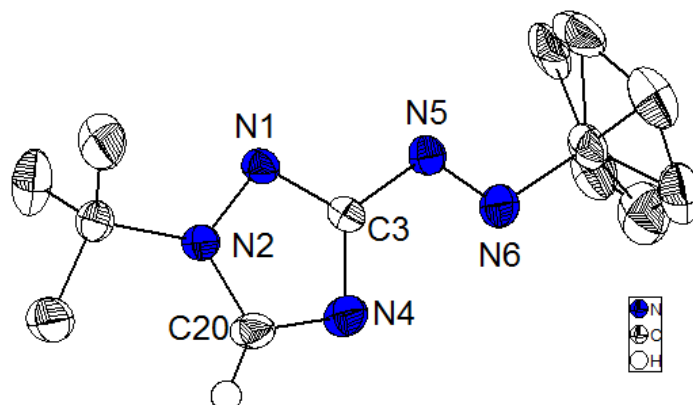
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.237 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

283 Parameter

GoF (S) = 1.034

Anmerkungen: Kristalle wurden durch langsames Einengen einer Toluol-Lösung im Feinvakuum gewonnen.

6.26. 2-*tert*-Butyl-5-*tert*-butylhydrazinyltriazol



Kristalldaten

C₁₀H₁₉N₅
 $a = 11.568(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2489.0(11) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.11703 \text{ g/cm}^3$

$M = 209.3 \text{ g/mol}$
 $b = 11.259(3) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.072 \text{ mm}^{-1}$

Orthorhombic, *Pbca*
 $c = 19.110(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 912$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -14 \text{ bis } 12$
 10223 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.74 \text{ bis } 27.14^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -13 \text{ bis } 12$
 2734 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0892$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -24 \text{ bis } 24$
 1852 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$

Verfeinerung

2734 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-97
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0854$
 $R_1 (\text{all}) = 0.1218$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.268 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

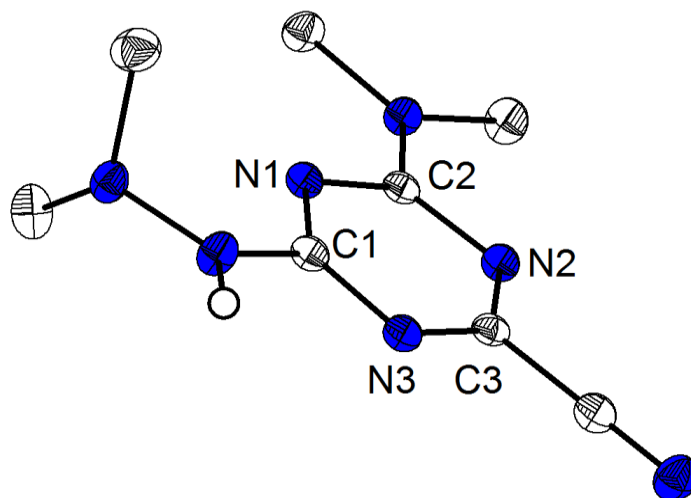
67 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2215$
 $wR_2 (\text{all}) = 0.2398$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.392 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

173 Parameter

 $\text{GoF} (S) = 1.103$

Anmerkungen: Kristalle wurden bei -80°C aus einer Pentan-Lösung gewonnen.

6.27. 4-(Di-methylamino)-6-(2,2-di-methylhydrazinyl)-triazin-2-carbonitril.



Kristalldaten

C₈ H₁₃ N₇
 $a = 19.0856(9) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1056.88(8) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.303 \text{ g/cm}^3$
 colourless plate

$M = 207.25 \text{ g/mol}$
 $b = 6.5561(3) \text{ \AA}$
 $\beta = 111.665(2)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.090 \text{ mm}^{-1}$
 $0.310 \cdot 0.260 \cdot 0.060 \text{ mm}^3$

Monoclinic, C₂/m
 $c = 9.0885(4) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 440$

Datensammlung

Diffraktometer: D8 Quest (Bruker)
 $h = -24 \text{ bis } 24$
 16616 gemessene Reflexe
 $\theta = 2.296 \text{ bis } 27.133^\circ$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan

$T = 100(2) \text{ K}$
 $k = -8 \text{ bis } 8$
 1279 unabhängige Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0323$
 $T_{\text{min}} = 0.7174$

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $l = -11 \text{ bis } 11$
 1111 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $C(25.00^\circ) = 0.999$
 $T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

1279 Reflexe
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/7
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0443$
 $R_1(\text{all}) = 0.0516$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.293 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

4 Restraints
 bis $\chi = 0.000$
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1144$
 $wR_2(\text{all}) = 0.1184$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.254 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

92 Parameter

GoF (S) = 1.069

Kommentar

Die Methylgruppen von C5 und C6 liegen auf einer Spiegelebene, weswegen die Standardberechnung von Methylgruppen über afix 137 nicht möglich ist. Die H-Atome wurden in der FT-Karte gefunden, isotrop verfeinert, und nach anfänglichem dfix Restraint über afix 3 an den entsprechenden C-Atomen constrained.

7. Literaturverzeichnis

- [1] A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 182–184.
- [2] A. S. Shawali, N. A. Samy, *J. Adv. Res.* **2015**, 6, 241–254.
- [3] F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie* **1966**, 97, 554–569.
- [4] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2839–2843.
- [5] Ch. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, 9, 393–407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 309–323.
- [6] D. Grosse-Hagenbrock, *Diplomarbeit Marburg* **2012**.
- [7] S. A. Belyakov, *Zhurnal Org. Khimii* **1989**, 25, 2252–2253.
- [8] A. B. Zhivich, G. I. Koldobskii, V. Ostrovskii, *Zhurnal Org. Khimii* **1988**, 24, 225–266.
- [9] F. R. Bensos, E. A. Otten, R. E. Schachat, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1695–1695.
- [10] A. M. Mattson, C. O. Jensen, R. A. Dutcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1284–1284.
- [11] N. A. Frolova, S. Z. Vatsadze, A. I. Stash *et al.*, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 1444–1456.
- [12] A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, J. N. Lam, H. D. Durst, D. V. Karpenko, *Heterocycles* **1994**, 39, 73–80.
- [13] F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 706, 107–111.
- [14] K. Umemoto, *Chem. Lett.* **1985**, 1415–1418.
- [15] S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, *Chem. Commun.* **2005**, 2, 1628–1630.
- [16] H. Dalibor, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1955–1960.
- [17] K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2051–2055.
- [18] R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatshefte für Chemie* **1964**, 95, 457–479.
- [19] J. B. Gilroy, M. J. Ferguson, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Commun.* **2007**, 412, 126–128.

- [20] M.-C. Chang, E. Otten, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7431–7433.
- [21] S. M. Barbon, J. T. Price, P. A. Reinkeluers, J. B. Gilroy, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10585–10593.
- [22] E. Bamberger, E. Wheelwright, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1892**, 25, 3201–3213.
- [23] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031–3065.
- [24] Y. C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 722–758.
- [25] M. C. Chang, T. Dann, D. P. Day, M. Lutz, G. G. Wildgoose, E. Otten, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4202–4206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4118–4122.
- [26] R. Travieso-Puente, M.-C. Chang, E. Otten, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 18035–18041.
- [27] W. Schorn, D. Grosse-Hagenbrock, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1201–1207.
- [28] W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Mair, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 841–843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 796–798.
- [29] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- [30] S. Fustero, M. Garcia de la Torre, B. Pina, A. S. Fuentes, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5551–5556.
- [31] H. Hamaki, N. Takeda, T. Yamasaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 44–54.
- [32] T. J. Hebden, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2006**, 6, 3855.
- [33] S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1903–1912.
- [34] K. Park, W. J. Marshall, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2075–2081.
- [35] J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1408–1416.
- [36] M. F. Pilz, C. Limberg, B. Ziemer, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4559–4564.
- [37] J. Vela, L. Zhu, C. J. Flaschenriem, W. W. Brennessel, R. J. Lachicotte, P. L. Holland,

- Organometallics* **2007**, 26, 3416–3423.
- [38] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzs, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5182–5197.
- [39] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzs, *Dalton Trans.* **2005**, 559, 1565–1566.
- [40] Y. Yao, M. Xue, Y. Luo, Z. Zhang, R. Jiao, Y. Zhang, Q. Shen, W. Wong, K. Yu, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 108–116.
- [41] R. Vollmerhaus, M. Rahim, R. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2000**, 19, 2161–2169.
- [42] X. Jin, B. M. Novak, *Macromolecules* **2000**, 33, 6205–6207.
- [43] M. S. Zhou, S. P. Huang, L. H. Weng, W. H. Sun, D. S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 237–245.
- [44] S. Matsumura, A. R. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft, A. S. Hay, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2008**, 49, 511–512.
- [45] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384–9385.
- [46] C. E. Radzewich, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8673–8674.
- [47] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794–2799.
- [48] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, 35, 3431–3440.
- [49] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Boettcher, *Polymer* **1995**, 36, 1253–1259.
- [50] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 689–695.
- [51] H. R. Kricheldorf, *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 55–65.
- [52] A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, *Macromolecules* **1992**, 25, 6419–6424.
- [53] Y. Du, P. Lemstra, A. Nijenhuis, *Macromolecules* **1995**, 28, 2124–2132.
- [54] P. J. A. In't Veld, E. M. Velner, P. Van De Witte, J. Hamhuis, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1997**, 35, 219–226.

- [55] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 1964–1971.
- [56] A. Duda, S. Penczek, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 41–53.
- [57] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, H. S. Rzepa, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9834–9843.
- [58] B. M. Muñoz-Flores, V. M. Jiménez-Pérez, R. Santillan, E. Hernández-Fernández, S. López-Cortina, B. I. Kharisov, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, 42, 34–37.
- [59] V. M. Rosas-García, V. M. Jiménez-Pérez, *Polyhedron* **2012**, 42, 182–189.
- [60] P. C. Johnson, H. Randhawa, *Surf. Coatings Technol.* **1987**, 33, 53–62.
- [61] W. C. Russel, *J. Phys. IV France* **1995**, C5, 127–134.
- [62] G. Sundararajan, M. Roy, D. K. Das, *Surf. Eng.* **1997**, 13, 219.
- [63] J. Vetter, R. Rochotzki, *Thin Solid Films* **1990**, 192, 253–261.
- [64] W. D. Sproul, *Thin Solid Films* **1983**, 107, 141–147.
- [65] K. Hiramatsu, H. Ohnishi, T. Takahama, K. Yamanishi *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 1037–1040.
- [66] N. Kobayashi, H. Tanoue, G. Linker, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **1988**, 33, 795–798.
- [67] L. C. Zhang, C. L. Liang, S. K. Cheung, N. W. Cheung *J. Vac. Sci. Technol. B* **1987**, 5, 1716–1722.
- [68] M. Yoshitake, T. Yotsuya, S. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 4002.
- [69] K. Schwarz, A. R. Williams, J. J. Cuomo, J. H. E. Harper, H. T. G. Hentzell, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 8312–8316.
- [70] D. S. Yee, J. J. Cuomo, M. A. Frisch, D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, 4, 381–387.
- [71] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857–3861.
- [72] P. L. Franceschini, M. Morstein, H. Berke, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.* **2003**, 42,

7273–7282.

- [73] F. Gerstner, H. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 136–146.
- [74] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Trans.* **1996**, 431–437.
- [75] C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983–1991.
- [76] G. R. Clark, C. E. F. Rickard, P. W. J. Surman, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2503–2507.
- [77] J. Sundermeyer, W. Schorn, R. Karch, *Metallkomplexe mit N-Amino-Amidinat-Liganden*, **2012**, DE 10 2011 012 515 A1.
- [78] J. Sundermeyer, K. Schlechter, *New Metal N-Aminoguanidinate Complexes for Use in Thin Film Fabrication and Catalysis*, **2016**, EP 3 026 055 A1.
- [79] D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322–2342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290–2310.
- [80] F. Cheng, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3717–3719.
- [81] G. M. Fischer, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1442–1445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406–1409.
- [82] E. Firinci, J. I. Bates, I. M. Riddlestone, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1509–1511.
- [83] J. S. Lu, S. B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4642–4646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544–4548.
- [84] D. Frath, A. Poirel, G. Ulrich, A. De Nicola, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4908–4910.
- [85] Y. Ren, X. Liu, W. Gao, H. Xia, L. Ye, Y. Mu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1808–1814.
- [86] J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12422–12425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12214–12217.
- [87] G. Nawn, K. M. Waldie, S. R. Oakley, B. D. Peters, D. Mandel, B. O. Patrick, R. McDonald, R. G. Hicks, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9826–9837.

- [88] G. Nawn, S. R. Oakley, M. B. Majewski, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 612–621.
- [89] F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200–3211.
- [90] S. M. Barbon, V. N. Staroverov, P. D. Boyle, J. B. Gilroy, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 240–250.
- [91] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [92] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201.
- [93] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130–1172.
- [94] O. Altan Bozdemir, S. Erbas-Cakmak, O. O. Ekiz, A. Dana, E. U. Akkaya, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11099–11104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10907–10912.
- [95] J. C. T. Carlson, L. G. Meimetis, S. A. Hilderbrand, R. Weissleder, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7055–7058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6917–6920.
- [96] C. Zhang, J. Zhao, S. Wu, Z. Wang, W. Wu, J. Ma, S. Guo, L. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10566–10578.
- [97] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [98] W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3416–3418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356–3358.
- [99] V. Lyaskovskyy, B. De Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
- [100] L. Que Jr, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333–40.
- [101] S. M. Barbon, P. A. Reinkeluers, J. T. Price, V. N. Staroverov, J. B. Gilroy, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11340–11344.
- [102] M.-C. Chang, A. Chantzis, D. Jacquemin, E. Otten, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9477–9484.
- [103] S. M. Barbon, V. N. Staroverov, J. B. Gilroy, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5226–5235.
- [104] M. C. Chang, P. Roewen, R. Travieso-Puente, M. Lutz, E. Otten, *Inorg. Chem.* **2015**,

- 54, 379–388.
- [105] H. Tezcan, N. Tokay, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, 75, 54–60.
- [106] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/194972?lang=de®ion=DE>, 25.03.2017
- [107] F. Klages, G. Nöber, F. Kircher, M. Bock, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1940**, 547, 1–38.
- [108] <https://de.wikipedia.org/wiki/Raketentreibstoff>, 25.03.2017
- [109] L. Candish, C. M. Forsyth, D. W. Lupton, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9319–9322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9149–9152.
- [110] *Preparation Technology of Methoxyfenozide*, **2015**, CN 104803879 A.
- [111] N. Khanzhin, K. Juhl, S. M. Nielsen, K. B. Simonsen, *Isoquinolinone derivatives as nk3 antagonists*, **2010**, WO 2009130240 A1.
- [112] Y. Fukumoto, Y. Tamura, Y. Iyori, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3161–3167.
- [113] V. A. Khrustalev, K. N. Zelenin, V. N. Sergutina, *Zhurnal Org. Khimii* **1979**, 15, 2280–2287.
- [114] W. Uhl, M. Voß, A. Hepp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1845–1852.
- [115] A. D. Dilman, D. E. Arkhipov, V. V. Levin, P. A. Belyakov, A. A. Korlyukov, M. I. Struchkova, V. A. Tartakovsky, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5643–5646.
- [116] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913–915.
- [117] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610–3616.
- [118] R. Centore, M. Jazbinsek, A. Tuzi, A. Roviello, A. Capobianco, A. Peluso, *CrystEngComm* **2012**, 14, 2645.
- [119] H. Ratajczak, J. Baran, A. J. Barnes, J. Barycki, S. Debrus, Z. Latajka, M. May, A. Pietraszko, *J. Mol. Struct.* **2001**, 596, 17–23.
- [120] E. I. Thiam, A. H. Barry, A. Navaza, P. Retailleau, M. Gaye, A. S. Sall, *Acta Cryst. E* **2009**, 65, m1014–m1014.

- [121] W. Uhl, M. Layh, B. Rezaeirad, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12275–12283.
- [122] C. Tian, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, m71–m71.
- [123] M. B. Jones, K. I. Hardcastle, C. E. MacBeth, *Polyhedron* **2010**, *29*, 116–119.
- [124] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.
- [125] L. K. Liu, F. T. Luo, L. C. Hsieh, *Acta Cryst. C* **1994**, *50*, 1333–1335.
- [126] L. V. Rybin, E. A. Petrovskaya, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 95–105.
- [127] K. Vyas, V. Mohan Rao, H. Manohar, *Acta Cryst. C* **1987**, *43*, 1197–1200.
- [128] C. F. Billera, T. B. Dunn, D. A. Barry, P. S. Engel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9763–9768.
- [129] D. Enders, K. Breuer, U. Kallfass, T. Balensiefer, *Synthesis* **2003**, *8*, 1292–1295.
- [130] Y. Takeda, S. Okumura, S. Minakata, *Synthesis* **2013**, *45*, 1029–1033.
- [131] F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2778–2784.
- [132] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, A. S. Lyakhov, A. A. Govorova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1998**, *34*, 579–586.
- [133] G. Büttner, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1088–1103.
- [134] R. Goddard, O. Heinemann, C. Krüger, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 590–592.
- [135] F. Abrishami, M. Ebrahimikia, F. Rafiee, *Appl. Organometal. Chem.* **2015**, *29*, 730–735.
- [136] A. D. Lisakova, D. S. Ryabukhin, R. E. Trifonov, V. A. Ostrovskii, A. V. Vasilyev, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 7020–7023.
- [137] P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1655–1661.
- [138] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gall, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 753–769.
- [139] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018–

- 11019.
- [140] V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, P. J. Maddox, *Chem. Commun.* **1998**, 3, 1651–1652.
- [141] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120–7121.
- [142] H. Gruetzmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23–25.
- [143] P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7270–7271.
- [144] L. Kakaliou, W. J. Scanlon, B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith, D. H. Motry, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5964–5977.
- [145] W. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, 17, 4541–4543.
- [146] M. C. Kuchta, G. Parkin, *New J. Chem.* **1998**, 22, 523–530.
- [147] L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, 18, 2947–2949.
- [148] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- [149] B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III, *Polyhedron* **1999**, 18, 2405–2414.
- [150] B. Qian, M. R. Smith, D. H. Motry, *Organometallics* **1999**, 18, 1693–1698.
- [151] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, 17, 3070–3076.
- [152] M. Rahim, N. J. Taylor, S. Xin, S. Collins, *Organometallics* **1998**, 17, 1315–1323.
- [153] A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 190–198.
- [154] A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1000–1005.
- [155] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 193–197.
- [156] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics*

- 2001**, 20, 1190–1194.
- [157] S. Balt, E. Renkema, *Inorg. Chimica Acta* **1977**, 22, 161–168
- [158] J. Meuldijk, W. E. Renkema, A. M. van Herk, C. H. Stam, *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 1536–1538.
- [159] S. J. Obrey, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 53–60.
- [160] P. Jutzi, M. Bangel, B. Neumann, H. Stammli, *Organometallics* **1996**, 15, 4559–4564.
- [161] A. M. Bradford, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1992**, 11, 111–115.
- [162] W. Uhl, T. Abel, E. Hagemeyer, A. Hepp, M. Layh, B. Rezaei, H. Luftmann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 325–335.
- [163] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, F. Rogel, *Z. Naturforsch. B* **2008**, 63b, 117–123.
- [164] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, B. Rezaei, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1014–1022.
- [165] S. Novoa, J. A. Paquette, S. M. Barbon, R. R. Maar, J. B. Gilroy, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 3987–3994.
- [166] S. Gong, H. Ma, J. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3509–3518.
- [167] L. M. Tang, Y. Q. Duan, X. F. Li, Y. S. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2023–2030.
- [168] K. Thiele, Ch. Schließburg, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 1106–1110.
- [169] M. Sarsfield, M. Said, M. Thornton-Pett, L. Gerrard, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 477, 822–827.
- [170] J. Eicher, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, 521, 37–43.
- [171] F. Calderazzo, P. Pallavicini, G. Pampaloni, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2743–2746.
- [172] S. J. Coles, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, N. M. Walker, *Acta Cryst. C* **1999**, 55, 1789–1791.

- [173] A. Jahel, N. V Vologdin, N. Pirio, H. Cattey, P. Richard, P. Meunier, J. Hierso, *Dalton Trans.* **2008**, 4206–4208.
- [174] K. Martens, H. Dehne, H. Reinke, *Synthesis* **2001**, 5, 696–698.
- [175] E. Fischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1878**, 190, 67–183.
- [176] EuG. Bamberger, P. De Gruyter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 2385–2397.
- [177] C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 330–338.
- [178] D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie, L. R. Newlands, *Chem. Rev.* **1970**, 70, 151–170.
- [179] H. Gornitzka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 311–317.
- [180] D. Vidovic, J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2888–2892.
- [181] H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, 13, 4398–4405.
- [182] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, **1996**.
- [183] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [184] *Bruker Optics, OPUS 6.5*, Ettlingen, **2009**.
- [185] *Stoe & Cie, IPDS Software*, Darmstadt, Deutschland, **2011**.
- [186] *Bruker AXS, Bruker Software*, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [187] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.
- [188] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435–436.
- [189] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.

- [190] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 357–361.
- [191] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2007**, *64*, 112–122.
- [192] <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>, 25.03.2017
- [193] T. Gruene, H. W. Hahn, A. V. Luebben, F. Meilleur, G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 462–466.
- [194] A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [195] R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33–38.
- [196] N. W. Alcock, *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Copenhagen, **1970**.
- [197] K. Brandenburg, H. Putz, *Crystal Impact, Diamond 3*, Bonn, Germany, **2012**.
- [198] M. Xuan, I. Paterson, S. M. Dalby, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5492–5495.
- [199] J. Liu, Q. Liu, X. Yang, S. Xu, H. Zhang, R. Bai, H. Yao, J. Jiang, M. Shen, X. Wu, J. Xu, *Bioorganic Med. Chem.* **2013**, *21*, 7742–7751.
- [200] M. Nishizawa, A. Inoue, Y. Hayashi, S. Sastrapradja, S. Kosela, T. Iwashita, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3660–3662.
- [201] L. V. Bezgubenko, S. E. Pipko, A. D. Sinitsa, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1341–1344.